FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

141. BAND

ERSTES HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1954

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 141 — **Inhaltsverzeichnis.** — Heft 1

Originalabhandlungen.

Seite

Souci, S. W., und **K.-E. Quentin,** Beiträge zur Untersuchung des Torfes im Hinblick auf seine balneotherapeutische Verwendung. Mit 1 Textabbildung 1

Musil, A., und **W. Pilz,** Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure. 8. Die Trennung des Zinks von Mangan, Eisen und den Erdalkalien 19

Schäfer, H., Ch. Pietruck und **U. Grözinger,** Die halbquantitative Wolframbestimmung in Niob-Tantal-Präparaten und die Abtrennung des Wolframs von Niob und Tantal. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal XI. Mit 2 Textabbildungen 24

Specker, H., M. Kuchtner und **H. Hartkamp,** Die quantitative Trennung anorganischer Ionen durch Ionenaustausch an Alginsäure 33

Castiglioni, A., und **G. Bionda,** Über die Analyse des Cyclohexanons . . . 38

Feucht, H., und **A. Zörner,** Die Anwendung der partiellen Fällung und der ferromagnetischen Sedimentation auf die Aluminiumbestimmung in Stahl (Kurze Mitteilung) 40

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

141. BAND

MIT 89 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1954

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg.
Printed in Germany.

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH.

Inhalt des 141. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Brüggemann, J., W. Krauss und **J. Tiews,** Zur Methodik der chemischen Vitamin A- und D-Bestimmung mit elektrophilen Metallhalogeniden. III. Zur Bestimmung von Vitamin A mit $FeCl_3$. Mit 5 Textabbildungen 161

Brüggemann, J., W. Krauss und **J. Tiews,** Zur Methodik der chemischen Vitamin A- und D-Bestimmung mit elektrophilen Metallhalogeniden. IV. Verfahrensvorschläge zur chemischen Vitamin A-Bestimmung mit elektrophilen Metallhalogeniden in biologischem Material 173

Castiglioni, A., und **G. Bionda,** Über die Analyse des Cyclohexanons . . . 38

Castiglioni, A., und **G. Bionda,** Über den Nachweis des Heliotropins in Vanillin-Heliotropinmischungen 189

Feucht, H., und **A. Zörner,** Die Anwendung der partiellen Fällung und der ferromagnetischen Sedimentation auf die Aluminiumbestimmung in Stahl (Kurze Mitteilung) 40

Fuchs, W., H. E. Hömig und **A. Leyer,** Das Problem der Behandlung von Gleichgewichten mit vielen Komponenten im Rahmen der Technologie des Kesselspeisewassers. Mit 13 Textabbildungen 102

Glemser, O., E. Raulf und **K. Giesen,** Photometrische Schnellbestimmung von Aluminium, Eisen und Titan in Tonen und feuerfesten Stoffen. Mit 5 Textabbildungen 86

Henglein, A., G. Schrader und **R. Mühlmann,** Quantitative infrarotspektroskopische Bestimmung des Isomerenverhältnisses in dem System-Insecticid „Systox". Mit 3 Textabbildungen 276

Hirsjärvi, V. P., und **L. Andersen,** Über die Rohfaserbestimmung II. Mit 1 Textabbildung 348

Lüdtke, M., Weitere Untersuchungen über die Hypojoditmethode zur Bestimmung von Zuckern und zuckerartigen Stoffen 337

Mayer, W., Notiz zur Methoxylbestimmung methylierter Ellagsäure- und Hexaoxydiphensäure-Derivate 345

Musil, A., und **W. Pilz,** Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure. 8. Die Trennung des Zinks von Mangan, Eisen und den Erdalkalien 19

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Zur photometrischen Kupferbestimmung als Sulfat. Mit 3 Textabbildungen 321

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Eine neue photometrische Eisenbestimmung. Mit 4 Textabbildungen 247

Pohl, F. A., Methoden zur spektrochemischen Spurenanalyse. III. Zur Spurenanalyse von Gesteinen und Bodenproben 81

Purushottam, A., und **Bh. S. V. Raghava Rao,** Phenylessigsäure, ein neues Reagens auf Thorium 97

Seite

Radmacher, W., und **P. Mohrhauer,** Gesamtschwefelbestimmung durch reduktiven Aufschluß. Mit 4 Textabbildungen 419

Reichard, O., und **H. Gspahn,** Neue Wege zur Bestimmung von Glycerin in Wein und weinähnlichen Erzeugnissen. Mit 10 Textabbildungen 252

Roth, H., und **W. Beck,** Bestimmung des Bors in Pflanzen und Böden mit der Estermethode 414

Roth, H., und **W. Beck,** Die Bestimmung des Bors in borhaltigen Mineraldüngern mit der Estermethode. Mit 6 Textabbildungen. 404

Schäfer, H., Ch. Pietruck und **U. Grözinger,** Die halbquantitative Wolframbestimmung in Niob-Tantal-Präparaten und die Abtrennung des Wolframs von Niob und Tantal. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal XI. Mit 2 Textabbildungen. 24

Schneider, A., und **H. Beisken,** Konduktometrische Bestimmung kleiner Bleimengen. Mit 5 Textabbildungen 326

Souci, S. W., und **K.-E. Quentin,** Beiträge zur Untersuchung des Torfes im Hinblick auf seine balneotherapeutische Verwendung. Mit 1 Textabbildung 1

Specker, H., M. Kuchtner und **H. Hartkamp,** Die quantitative Trennung anorganischer Ionen durch Ionenaustausch an Alginsäure. 33

Srirama Murty, P., und **Bh. S. V. Raghava Rao,** Die analytische Chemie des Zirkoniums 93

Stempel, B., Alkalimetrische Bestimmung von Jod 100

Stempel, B., Argentometrische Bestimmung von Jod (Makro- und Mikrobestimmung) 101

Stumpf, K. E., Zur Bestimmung von Natriumcarbonat in Schwefelnatrium 190

Tewari, S. N., Analyse von anorganischen Verbindungen durch Papierchromatographie. II. Trennung und Nachweis von Quecksilber, Silber und Blei 401

Wittmann, G., Die potentiometrische Bestimmung von Eisen(II) mit Kaliumhexacyanoferrat(III). Mit 6 Textabbildungen 241

Wolf, H., und **W. Petzold,** Die Bestimmung des Sulfatgehaltes von Chromaten und Dichromaten 429

Zahn, H., und **R. Kockläuner,** Zur Bestimmung von Phenolen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol. II. Spaltung von Dinitrophenyläthern durch Amine . . 183

Zimmer, H., Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff 272

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Spektralanalyse (V. Gazzi; E. Preuss; J. M. Naish und W. Ramsden; F. Burriel-Martí und S. Jiménez-Gómez; C. Mayoral; E. C. Mills und S. E. Hermon; P. Cornand, M. van Doorselaer und J. Gillis; M. S. Rosetta; R. Berta und A. Palisca; C. Rossi und R. Intonti; L. Benussi und A. Caroli; A. J. Ham, J. Noar und J. G. Reynolds; L. E. Calkins und M. M. White; A. G. Gassmann und W. R. O'Neill; J. P. Pagliassotti und F. W. Porsche; J. E. Barney II und W. A. Kimball; L. Brealey, D. C. Garrat und K. A. Proctor; C. Feldman) 40

Flammenphotometrie (J. A. Smit; C. T. J. Alkemade; J. A. Smit; T. Strengers und E. A. M. Klinkenbergh; A. F. Willebrands jr.; V. Leppänen, F.-E. Krusius und T. Mettinen; R. Herrmann und H. Schellhorn; C. A. Dubbs; R. Herrmann und R. Baumann; A. Mehlich und R. J. Monroe; B. R. Johnston, C. W. Duncan, K. Lawton und E. J. Benne; W. Lehmann; R. Herrmann; H. J. Peters; H. J. Hübener) 45

Seite

Ionenaustausch (G. H. Osborn; S. A. Fisher und V. W. Meloche; L. Levi und Ch. G. Farmilo; A. Jindra und J. Rentz; E. W. Grant und W. W. Hilty) 48

Quantitative Analyse von Zuckern in Pflanzenextrakten durch Ionenaustauschchromatographie (G. R. Noggle und L. P. Zill; J. X. Khym und L. P. Zill) 49

pH-Messung (I. Levin; R. Schuhmann; E. Cohen; J. Eeckhout; R. H. M. Simon; A. Levasseur; M. Déribéré; J.-A. Cabannes) 50

Komplexometrische Titrationen (G. Schwarzenbach; G. C. Krijn; E. M. Diskant; J. J. Banewicz und Ch. T. Kenner; H. Diehl, C. A. Goetz und C. H. Hach; T. Holth; K. L. Cheng, T. Kurtz und R. H. Bray; K. L. Cheng, S. W. Melsted und R. H. Bray) 51

Verwendung von Cer(IV)-salzen in der Maßanalyse (Ph. Young) 54

Saures äpfelsaures Calcium als Urtitersubstanz (A. C. Shead) 55

Titrationen mit Bromat-Bromidlösungen (Ph. B. Sweetser und C. E. Bricker) 55

Titration von undurchsichtigen Flüssigkeiten mit Luminol als Chemilumineszenzindicator (F. Kenny und R. B. Kurtz; F. Kenny und R. B. Kurtz) 55

Schutzkolloide bei der argentometrischen Titration von Chlor-Ion mit Dichlorfluorescein als Adsorptionsindicator (R. B. Dean, W. C. Wiser, G. E. Martin und D. W. Barnum; R. F. Stalzer, E. S. Dillon und W. C. Vosburgh) 56

Adsorption von p-Äthoxychrysoidin an Silberjodidteilchen (E. Schulek und E. Pungor) 56

Zink-1,10-Phenanthrolinkomplexe (J. M. Kruse und W. W. Brandt) 56

Spektrophotometrische Bestimmung eines Bestandteils in einer Zweikomponentenmischung (E. Allen und E. H. Hammaker) 57

Gegenstromverteilung der Methylester höherer Fettsäuren (J. A. Cannon, K. T. Zilch und H. J. Dutton) 57

Neues Konduktometer (R. B. Fischer und D. J. Fisher) 58

Mikropipetten und Mikropyknometer (H. H. Anderson). Mit 1 Textabbildung 58

Apparatur zur quantitativen Hydrierung (R. V. Savacool und G. E. Ullyot) 59

Literatur (E. Müller-H. Reuther; W. Fresenius und G. Jander; J. J. Lingane; J.-A. Gautier; L. Gattermann-H. Wieland; W. Porstmann) . . . 117

Infrarotspektroskopie (N. Sheppard; D. Z. Robinson; J. D. Sands und G. S. Turner; W. E. Tolberg und H. M. Boyd; F. A. Miller und Ch. H. Wilkins; E. Lieber, D. R. Levering und L. J. Patterson; J. M. Watkins und C. L. Gemmill; H. G. Shirk und G. A. Greathouse; L. R. Knodel und E. J. Elvin; Ch. W. Craven, K. R. Reissmann und H. J. Chinn; W. C. Kenyon; O. D. Shreve) 119

Polarographie (A. W. Busch und C. N. Sawyer; M. C. Rand und H. Heukelekian; D. Monnier und Z. Besso; R. Přibil und E. Vicenová; R. Přibil und E. Vicenová; R. Přibil und Z. Roubal; M. S. Bychovskaja und M. J. Poletaev; R. P. Graham, A. Hitchen und J. A. Maxwell; R. P. Graham und J. A. Maxwell; R. P. Graham und A. Hitchen; A. Tockstein und L. Šerák; J. V. A. Novák, J. Kůta und J. Říha; J. Mojžíš; M. Gibaud; L. Meites; B. G. Šimek; F. Majer und G. Šebor; N. H. Furman und C. E. Bricker; P. Herasymenko; J. Doskočil und M. Vondráček) 123

Papierchromatographie (P. Decker; E. Lederer; M. Justisz; P. Boulanger und G. Biserte; P. Boulanger und J. Montreuil; R. Munier; R. Dedonder; J. Asselineau; R. T. Morris; H. Miller und D. M. Kraemer; R. und E. Bock; M. Lederer; G. Venturello und A. M. Ghe; G. Venturello und A. M. Ghe; R. J. Bayly, E. J. Bourne und M. Stacey; S. M. Partridge; J. Durant; K. V. Giri und N. A. N. Rao; K. V. Giri und Mitarb.; H. Proom

Seite

und A. J. Woiwod; H. Proom und A. J. Woiwod; K. V. Giri, A. N. Radhakrishnan und C. S. Vaidyanathan; K. V. Giri und N. A. N. Rao; F. Reindel und W. Hoppe; D. Kemali und G. Porcellati; D. Kemali und G. Porcellati; J. Awapara; L. Fowden; A. J. Landua und J. Awapara; P. Decker, W. Riffart und H. Wagner; N. Löfgren; E. Holiday und E. Johnson; K. Miyaki und H. Momiyama; F. Brown; L. Weisler, C. D. Robeson und J. G. Baxter; J. Tošič und T. Moore; F. Brown; A. Emmerie und C. Engel; J. G. Baxter, R. W. Lehmann, E. L. Hove, M. L. Quaife, M. L. Weisler und M. H. Stern; L. Weisler und Mitarb.; D. C. Carpenter). Mit 2 Textabbildungen 130

Papierelektrophorese (E. Scholz und P. Hagedorn; W. Grassmann und K. Hannig; G. A. J. van Os; H. D. Cremer und A. Tiselius; H. G. Kunkel und A. Tiselius; F. V. Flynn und P. Demayo; W. Grassmann und K. Hannig; G. Riva und V. Martini; A. Tiselius; W. Grassmann und K. Hannig) 138

Reaktionen von Borverbindungen mit Oxychinonen (J. R. Anderson; K. G. O'Brien und F. H. Reuter; A. Pictet und A. Geleznoff; J. R. Johnson und S. W. Tompkins; J. R. Anderson, K. G. O'Brien und F. H. Reuter) 140

Verhalten von freien Halogenen (E. Schulek und E. Pungor) 141

Literatur (G. M. Reiner; L. M. Granderye; Proceedings of the international congress on analytical chemistry Oxford; W. Hans und H.-U. Bergmeyer; I. M. Kolthoff und J. J. Lingane; H. Biltz, W. Klemm und W. Fischer; R. C. Evans; E. Sauer) 197

Chromatographie (D. L. Mould und R. L. M. Synge; E. D. Smith, W. A. Mueller und L. N. Rogers; J. M. Miller und J. G. Kirchner; J. G. Kirchner, J. M. Miller und G. Keller; L. A. Boggs). Mit 1 Textabbildung. . . 199

Titration in organischen Lösungsmitteln (A. Kirrmann und N. Daune-Dubois; St. Veibel, K. Eggersen und S. C. Linholt; A. Poulos). 202

Abtrennung der dreiwertigen von den zweiwertigen Metallen (B. Šolaja; S. K. Šušič und N. V. Njegovan) 203

Verwendung von Quecksilber(I)-nitrat als reduktometrisches Reagens (R. Belcher und T. S. West) 204

Einfache Flasche zu Titrationen unter einem Schutzglas (J. L. Myers und P. Fainer). Mit 1 Textabbildung 204

Fläschchen mit besonderem Verschluß (D. M. Smith, J. Mitchell jr., A. M. Billmeyer) 204

Massenspektrometrie (H. Sobcov; A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng und A. V. Grosse; A. V. Grosse, S. G. Hindin und A. D. Kirshenbaum; A. V. Grosse und A. D. Kirshenbaum) 362

Komplexometrische Titrationen (C. Mason; M. Brooke und M. Holbrook; H. Diehl, Ch. A. Goetz und C. C. Hach; R. Klockmann; W. A. Forster; H. Flaschka und A. Holasek; H. Flaschka und A. Holasek) 363

Schwefelsäurekonzentration bei der Permanganat-Oxalattitration (R. C. Brasted) 364

Analyse von Gasen (H. Wirth; C. L. Johnson; R. S. Young, D. A. Benfield und K. G. Strachan; R. W. Swick, D. L. Buchanan und A. Nakao; H. Nash jr., J. R. Hall, H. Y. Allgood und J. A. Burnett) 365

Analyse ternärer Gemische von Essigsäure, Wasser und Dimethylanilin (L. Garwin und Ph. O. Haddad) 367

Mikroanalytische Filtrationstechnik (G. Kainz) 367

Mikroapparatur zur Behandlung kleiner Flüssigkeitsmengen (H. Weisz). Mit 1 Textabbildung 368

Zwei einfache Extraktionsapparate zur Bestimmung von organischen Basen und Säuren (M. Schmall; C. W. Pifer und E. G. Wollish). Mit 2 Textabbildungen 369

Seite

Einfacher Perforationsapparat (J. Pritzker und R. Jungkunz). Mit 1 Textabbildung 370

Polarographie (G. F. Reynolds und H. M. Davis; J. E. B. Randles; J. E. B. Randles; R. Lenaers; F. J. Bryant und G. F. Reynolds; W. D. Cooke; J. Heyrovský; J. Heyrovský und J. Foreijt; J. Heyrovský; L. D. Wilson und R. J. Smith; L. D. Wilson und R. J. Smith; J. Besson und R. Budenz; J. V. A. Novák; M. C. Rand und H. Heukelekian; W. A. Lawrance und R. M. Briggs; D. T.-Wh. Chow und R. J. Robinson; I. M. Kolthoff, W. E. Harris und G. Matsuyama; S. Ďurovič; W. W. Cooper und P. Matern; J. Mojžíš; G. F. Reynolds, H. I. Shalgosky und T. J. Webber; J. E. B. Randles; D. M. Brasher und R. F. Jones; H. A. McKenzie; P. Delahay; G. F. Reynolds, H. I. Shalgosky und T. J. Webber; L. Meites; G. B. Jones; J. E. Wells und D. P. Hunter; I. Mareca-Cortés; R. Pleticha; W. J. Seagers; M. Ortega-Mata; P. Zuman und Ž. Procházka; R. Přibil und Z. Roubal; G. Varela) 433

Amperometrische Titrationen (A. A. Smales und L. Airey; L. Gordon und C. R. Stine; L. Gordon, C. H. Vanselow und H. H. Willard; St. T. Hirozawa und R. C. Brasted; B. Keilin und J. W. Otvos; I. M. Kolthoff, W. E. Harris und G. Matsuyama; M. Ishibashi und T. Fujinaga; M. Ishibashi und T. Fujinaga; B. E. Gordon und R. S. Urner; C. R. Castor und J. H. Saylor; H. H. Willard und J. A. Dean; A. D. Cooper und M. W. Green; I. M. Kolthoff und W. E. Harris; Ch. L. Rulfs und A. A. Mackela) 444

Coulometrische Titrationen (E. Greuter; P. S. Tutundžič; W. D. Cooke, C. N. Reilley und N. H. Furman; P. S. Tutundžič; P. S. Tutundžič und S. Mladenovič; P. S. Farrington, D. J. Meier und E. H. Swift; C. W. Foulk und A. T. Bawden; D. J. Meier, R. J. Myers und E. H. Swift; R. P. Buck, P. S. Farrington und E. H. Swift; W. N. Carson jr.; J. A. Shaw; C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman; W. N. Carson und R. Ko; W. N. Carson; N. H. Furman, C. E. Bricker und R. V. Dilts; W. D. Cooke, C. N. Reilley und N. H. Furman; W. M. McNevin, B. B. Baker und R. D. McIver; J. J. Lingane und L. A. Small) 448

Papierchromatographie (D. P. Burma; E. Treiber und H. Koren; K.-E. Quentin; D. E. Laskowski und W. C. McCrone; Qu. Fernando und J. P. Phillips; W. F. Pickering; G. V. Kowkabany und H. G. Cassidy; M. Lederer; M. Lederer; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und H. M. Stevens; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih; A. Lacourt, G. Sommereyns, E. de Geyndt, J. Baruh und J. Gillard; A. Lacourt, G. Sommereyns und G. Wantier; M. Lederer; M. Lederer; M. Lederer und F. L. Ward; S. V. Waeck; R. J. Williams und H. Kirby; F. H. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstead und R. A. Wells; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie, H. M. Stevens und J. G. Maddock; A. R. Jones, E. J. Dowling und W. J. Skraba; Y. Inouye und M. Noda; M. Steiner und E. Stein v. Kamienski; R. Munier und M. Macheboeuf; R. Munier; A. L. Levy und D. Chung; E. F. Wellington; E. F. Wellington; E. Hecht und Ch. Mink; N. Schoorl; W. Lautsch, G. Manecke und W. Broser; Th. Wieland und A. Berg; I. K. Chowdury; J. H. Helberger, G. Manecke und R. Heyden, P. Karrer und W. Wehrli; W. Grassmann und K. Hannig; S. K. Wadman und P. A. Smith; A. P. Prior und T. P. Whitehead; K. V. Giri und N. A. N. Rao; S. Hirase, Ch. Araki und S. Nakanishi; A. Kjær und K. Rubinstein; I. W. Grote; F. Feigl; D. Jerchel und W. Jacobs; T. Swain; R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; E. C. Bate-Smith und R. G. Westall; C. A. Wachtmeister; W. E. Trevelyan; D. P. Procter und T. S. Harrison) 452

Papierelektrophorese (B. Sansoni und R. Klement; W. Grassmann und K. Hannig; B. Sansoni; B. Sansoni; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; R. Emmrich; M. Noverraz) 463

Seite

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Spektrophotometrische Analyse von Wasserstoff-Deuteriummischungen in Gegenwart von Luft (H. P. Broida und G. H. Morgan) 141

Wasserbestimmung nach dem Karl-Fischer-Verfahren (H. A. Frediani) . 142

Photometrische Mikrobestimmung von Bor (G. Martin und M. Maës; K. C. Berger und E. Truog; C. M. Austin und J. S. McHargue; J. T. Hatcher und L. V. Wilcox; G. H. Ellis, E. G. Zook und O. Baudisch) 142

Bestimmung von Aluminium in Gegenwart großer Mengen Eisen (R. A. Hummel und E. B. Sandell; C. Mayr und A. Gebauer) 143

Trennung des Praseodyms von Lanthan (L. L. Quill und M. L. Salutsky; H. H. Willard und L. Gordon; L.Gordon, R. A. Brandt, L. L. Quill und M. L. Salutsky) 144

Bestimmung kleiner Beimengungen von Zinn in gefälltem Antimonsulfid (P. Karsten, H. L. Kies und J. J. Walraven; B. Tougarinoff) 144

Bleibestimmung durch Messung des $PbSO_4$-Volumens (R. C. Jarnagin, J. T. Jones, O. L. Willbanks und Ch. T. Kenner) 145

Indirekte colorimetrische Bestimmungsmethode von Blei, Wismut und Thallium (V. Šedivec und V. Vašák; V. Šedivec und V. Vašák; V. Vašák und V. Šedivec; R. Příbil, J. Jeník und M. Kobrová) 145

Volumetrische Titanbestimmung mit Eisen(III)-chlorid (J. A. Rahm) . . . 146

Bestimmung von Zirkonium (R. E. Oesper, R. A. Dunleavy und J. J. Klingenberg; H. Yagoda; F. Feigl) 146

Neues Bestimmungsverfahren von Thorium (G. S. Deshmukh und J. Xavier) 147

Bestimmung von Hyponitrit, α-Oxyhyponitrit, Nitrit und Nitrat (C. C. Addison, G. A. Gamlen und R. Thompson) 147

Reihenbestimmung hoher Nitratgehalte in festen Stoffen (J. M. Komarmy, W. J. Broach und M. K. Testerman; M. J. Taras) 147

Colorimetrische Nitratbestimmung (A. C. Holler und R. V. Huch; E. Bovalini und A. Casini) 148

Spektrophotometrische Methode zur Mikrobestimmung von Phosphit (C. Vermeil) 148

Volumetrische Bestimmung von Hypophosphat-Ionen (Th. Moeller und G. H. Quinty) 148

Chrombestimmung durch Oxydation mit Perchlorsäure (S. Lynn und D. M. Mason) 149

Fluorbestimmung durch Destillation als H_2SiF_6 (G. Pietzka und P. Ehrlich; P. Ehrlich und G. Pietzka; S. Gericke und B. Kurmies). Mit 1 Textabbildung 149

Mikrobestimmung von Bromiden (M. Peronnet und S. Rocques) 150

Colorimetrische Bestimmung von Rhenium in Naturstoffen (S. Tribalat, J. Pamm und M. L. Jungfleisch; S. Tribalat; W. Geilmann und H. Bode; J. M. Beeston und J. R. Lewis; E. E. Malouf und M. G. White) 151

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Chemische Analyse und gleichzeitige Isotopenmessung organischer Verbindungen (R. Ch. Anderson, Y. Delabarre und A. A. Bothner-By) . . . 59

Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen (S. S. Israelstam; D. Millin; O. G. Backeberg und S. S. Israelstam) 60

Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel (N. Oda, M. Kubo und K. Norishima; G. L. Stragand und H. W. Safford) 60

Seite

Bestimmung von Arsen in organischen Stickstoffverbindungen von Guanidintyp (W. C. Stickler; E. Schulek und P. V. Villecz) 61

Halogenbestimmung in gewissen organischen Verbindungen (F. Buscarons und P. Mir; F. Buscarons und P. Mir) 61

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die qualitative Analyse in der organischen Chemie (R. Pallaud) 152

Anomalie bei der Zeiselschen Methoxylbestimmung (R. L. Huang und F. Morsingh) 153

Van Slyke-Methode zur Mikrobestimmung aliphatischer Aminogruppen (A. S. Hussey und J. E. Maurer; W. Otting) 153

Farbreaktion auf Amide und Nitrile (S. Soloway und A. Lipschitz) 154

Nachweis von Epoxyden (R. Fuchs, R. C. Waters und C. A. Vanderwerf) . 154

Bestimmung kleiner Mengen organischer Peroxyde (E. W. Abrahamson und H. Linschitz) 155

Volumetrische Bestimmungsmethode von Mercaptoverbindungen mit Hilfe von seleniger Säure (G. Franchi; L. Monti und G. Franchi; A. E. A. Werner) 155

Titrationsverfahren von Formaldehyd (K. Konno, M. Kageyama und T. Ueda) 155

Colorimetrische Bestimmung von Mikrogrammengen Formaldehyd (T. Nash) 156

Identifizierung von Di- und Triaminoguanidinsalzen (J. P. Olatta und J. J. Pitha) 156

Bestimmung von Glycerin auf Grund der Oxydation mit Dichromat (D. T. Englis und L. A. Wollerman) 156

Farbreaktion von Kohlenhydraten mit Anthron (L. Hollander-Koehler; L. Sattler und F. W. Zerban; R. R. Bridges) 157

Molisch-Reaktion auf Kohlenhydrate mit α-Naphthol (A. W. Devor) . . . 158

Bestimmung von Gemischen der o- und p-Isomeren alkylierter Phenole (H. Hart) 158

Nachweis von β-Naphthol (F. Hüter) 158

Fluorenderivate (E. Sawicki) 159

Bestimmung von 1,5- und 2,7-Naphthalindisulfosäuren und von 2,6- und 2,7-Disulfosäuren (A. A. Spryskov und B. J. Karavaev) 159

Bestimmung von p-Acetylaminobenzaldehyd-thiosemicarbazon (J. Gootjes und W. T. Nauta; W. Doden und R. Kopf; J. Gootjes, J. H. Boos und W. T. Nauta) 160

Identifizierung und Bestimmung organischer Halogenverbindungen (G. Salomon) 160

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Colorimetrische Bestimmung von Zucker (V. Maurandi) 205

Bestimmung organischer Bromverbindungen in Getränken (J. A. C. van Pinxteren). Mit 1 Textabbildung 206

Bestimmung kleinster Mengen Hexachlorcyclohexan (HCH) und DDT in Mehl und Brot (H. Zeumer und K. Neuhaus; M. S. Schechter und J. Hornstein; M. S. Schechter, S. B. Soloway, R. A. Hayes und H. L. Haller). Mit 1 Textabbildung 206

Seite

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Atmosphärische Luft (J. N. Pring und G. M. Westrip; A. D. Kiffer und L. G. Dowell; C. M. Birdsall, A. C. Jenkins und E. Spadinger; A. Ladenburg und R. Quasig; F. P. Treadwell und E. Z. Anneler; K. Großkopf; G. D. Patterson jr. und M. G. Mellon; M. Shepherd) 62

Analysen von Stadtgas bzw. Gasgemischen ähnlicher Zusammensetzung (W. J. Gooderham; Donnelly und Broadbent). Mit 1 Textabbildung . . 63

Bestimmung von leichten Kohlenwasserstoffen in Kühlwasser oder Dampfkondensaten der Butadienfabrikation (L. A. Webber und C. E. Burks) 64

Bestimmung kleiner Reste an C_4-Kohlenwasserstoffen in den Absorptionsflüssigkeiten der Butadienfabrikation (R. E. Hyzer) 64

Bestimmung der Acetylene in Butadien (R. E. Hyzer). 65

Schnellmethode zur Bestimmung von Wasser (H. J. Morowitz und H. P. Broida) 65

Bestimmung des Wassergehaltes von flüssigem Ammoniak (H. W. Hodgson und J. H. Glover). Mit 1 Textabbildung 66

Nachweis der Begleitmetalle in Silberlegierungen (V. Šilhanova; A. Okáč und P. Černý). 66

Magnesiumlegierungen (G. B. Wengert; G. B. Wengert, R. C. Walker, M. F. Loucks und V. A. Stenger) 67

Bestimmung von Mikromengen Eisen und Aluminium in metallischem Calcium (W. Sprain und Ch. V. Banks; C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington) 68

Kohlenstoffbestimmung in metallischem Aluminium (H. Gotô und Sh. Takeyama). Mit 1 Textabbildung 69

Stahl (H. F. Beeghly; R. H. A. Crawley; F. D. Snell und C. T. Snell; H. F. Beeghly; H. F. Beeghly; H. F. Beeghly; J. J. Klingenberg und R. A. Papucci; R. E. Oesper und J. J. Klingenberg) 70

Erdöl (P. Gouverneur und H. van Dijk; J. Krutsch; O. J. Milner, J. R. Glass, J. P. Kirchner und A. N. Yurick; J. H. Karchmer und E. L. Gunn; J. Holowchak, G. E. C. Wear und E. L. Baldeschwieler; H. ter Meulen; R. B. Thompson, T. Symon und Ch. Wankat; J. E. Bridges). Mit 1 Textabbildung 73

Identifizierung der Molybdän- und Wolframoxyde (A. Magnéli, G. Andersson B. Blomberg und L. Kihlborg) 77

Cellulosebestimmung (A. G. Norman und S. H. Jenkins; E. Bennet) . . . 78

Wertbestimmung von Entfärbungskohle (W. R. Fetzer, E. K. Crosby und C. E. Engel) 78

Wasserbestimmung von Silagegut, Heu und Getreide auf dem Feld (A. I. Magee und W. Kalbfleisch) 79

Diazometrische Bestimmung von 1-Cyan-1.3-butadien in Gegenwart von Acrylnitril (M. de Maldè; A. P. Terentjew, E. V. Vinogradova und G. D. Halpern) 79

Wertbestimmung von Polyvinylpyrrolidonpräparaten (G. B. Levy, I. Caldas jr. und D. Fergus). 80

Literatur (C. Zerbe; F. Specht; R. S. Young; K. Thinius) 207

Colorimetrische Borbestimmung in Pflanzenmaterial und Böden (A. Kruger) 209

Bestimmung der Phosphorsäureverbindungen in Baumwollsaat (W. A. Pons jr., M. F. Stansbury und C. L. Hoffpauir; H. W. Gerritz; C. Zinzadze; W. A. Pons jr. und J. D. Guthrie) 210

Bestimmung von Molybdänspuren in Silicatgesteinen (R. B. Henrickson und E. B. Sandell). 211

Seite

Bestimmung von Schwefel in Petroleumdestillaten mit Hilfe der Röntgenstrahlenabsorption (A. Y. Mottlau und C. E. Driesens jr.; S. W. Levine und A. H. Okamoto) 211

Schieferöl (R. A. van Meter; C. W. Bailey, J. R. Smith, R. T. Moore, C. S. Allbright, I. A. Jacobson jr., V. M. Hylton und J. S. Ball) 212

Verbesserter Permanganat-Zeit-Test zur Äthylalkohol-Qualitätskontrolle (F. T. Weiss und E. D. Peters) 212

Bestimmung von Triäthylenglykol in Mischungen mit Wasser und Glycerin (P. Chavanne und H. Marie) 212

Quantitative Bestimmung von Furfurylidenaceton (A. G. Serebrennikova) 213

Colorimetrische Pektinbestimmung mit Carbazol (S. M. Stark jr.; E. A. McComb und R. M. McCready) 213

Quantitative Bestimmung von Pyrethrin (F. I. Edwards und C. Cueto; K. A. Lord). Mit 1 Textabbildung 214

Literatur (L. W. Haase; H. Stooff, G. Gad und W. Wesly) 281

Wasser, Abwasser (S. K. Love und L. L. Thatcher; E. Möhlau; G. Acerbi; S. Sussman und I. L. Portnoy; C. A. Noll und L. D. Betz; T. J. Chow und T. G. Thompson; J. M. Kruse und M. G. Mellon; J. Epstein; A. E. Taylor und R. T. Dillon; P. F. Thomason, M. A. Perry und W. M. Byerly; S. A. Reed, C. N. Byrd und C. V. Banks; E. L. Harper; R. Freier; F. Zehender; F. Zehender und W. Stumm; Y. Dorta-Schaeppi und W. D. Treadwell; W. A. Moore, F. J. Ludzack und C. C. Ruchhoft; R. S. Ingols und P. E. Murray; K. M. Madison; P. W. Johnson, H. D. Halvorson und H. M. Tsuchiya; W. A. Moore, R. C. Kroner und C. C. Ruchhoft; M. M. Muers; S. Sussman und I. L. Portnoy; A. M. Bond und M. M. Murray; N. A. Talvitie; J. A. Stevens; M. P. Matuszack und D. R. Brown; R. Pohloudek-Fabini, R. Engst und J. Mörtzschky; I. M. Kolthoff und M. E. Stansby; H. H. Willard und O. B. Winter; J. L. Lambert; J. L. Lambert; J.-E. Goris und J.-L. de Hauss; H. C. Marks und N. S. Chamberlin; F. W. Gilcreas und F. J. Hallinan; H. C. Marks, D. B. Williams und G. U. Glasgow; G. B. Smit; F. E. Clarke; I. Iwasaki, S. Utsumi und T. Ozawa; P. Höfer; E. Hlucháň und J. Mayer; P. Povondra und Z. Šulcek; M. L. Moss und M. G. Mellon; R. L. Morris; H. Braus, F. M. Middleton und C. C. Ruchhoft; Ph. Wedgwood und R. L. Cooper; R. C. Kroner, M. B. Ettinger und W. A. Moore; W. Koenig; R. I. Alekseev; A. L. Hansen und R. J. Robinson) 282

Moderne Methoden der quantitativen Wasserbestimmung (D. Klamann) . . 295

Bestimmung der Feuchtigkeit in Ölen und Schmiermitteln (F. M. Roberts und H. Levin; R. Y. Meelheim und J. N. Roark) 295

Bestimmung von Wasserspuren in Öl (J. E. C. Stringer) 296

Bestimmung von Wasser in Nylon (J. Haslam und M. Clasper; T. G. Bonner) 296

Literaturübersicht über die Analyse von Düngemitteln (K. D. Jacob; K. D. Jacob; G. L. Bridger) 297

Colorimetrische Phosphatbestimmung in Düngemitteln als Ammoniumphosphormolybdovanadat (G. L. Bridger, D. R. Boylan und J. W. Markey; C. J. Barton) 297

Bestimmung von Kupfer im Boden und in Pflanzenmaterial (K. L. Cheng und R. H. Bray; J. Hoste) 297

Turbidimetrische Bestimmung von Calcium in Pflanzen und Böden (J. G. Hunter und A. Hall) 298

Qualitativer Zinknachweis mittels Dithizon in Pflanzengewebe (E. Shaw; E. Shaw und L. A. Dean) 298

Bestimmung kleiner Schwefelgehalte in Pflanzenmaterial (A. Steinbergs) . . 299

Seite

Kobalt (D. Arthur, J. Motzok und H. D. Branion; W. E. Nichol; R. L. Gregory, C. J. Norris und G. H. Ellis) 299
Bestimmung von Nitrofurazon (V. R. Ells, E. S. McKay und H. E. Paul . . 300
Literatur (F. Sierp) 371
Nachweis kleiner Mengen von Cadmium in Metallguß Ch. Gandron und E. Jaudon) 371
Aluminiumbestimmung in Kupferlegierungen J. Kinnunen und B. Merikanto) 371
Photometrische Bestimmung von Antimon in metallischem Blei (T. H. Maren; C. L. Luke) 372
Tüpfelprobe zur Unterscheidung zwischen Monel-Metall und Nickel-Silberlegierung (C. Goldberg) 372
Silicatanalyse (R. B. Corey und M. L. Jackson) 373
Untersuchung der lothringischen Eisenerze (J. Aubry, G. Turpin und G. Laplace; T. C. J. Ovenston und C. A. Parker; R. S. Young u. Mitarb.; T. C. J. Ovenston und C. A. Parker; H. J. Wichmann; E. Kahane und H. Rasch) 373
Bestimmung von aktivem Mangan in Mangelböden (M. Coppenet und J. Calvez; M. Coppenet und S. Voix; G. D. Sherman, J. S. Hargue und W. S. Hodgkiss) 374
Bestimmung des Diamantgehaltes von Instrumenten usw. (R. S. Young, H. R. Simpson und D. A. Benfield) 375
Nachweis von Borsäure auf imprägniertem Holz (M. J. McMullen; F. Michel) 375
Colorimetrische Bestimmung von Nitrat mit 3,4-Xylenol in Pflanzenmaterial (G. B. Jones und R. E. Underdown) 376
Bestimmung kleiner Wassergehalte in Äther (J. Aubry und G. Monnier) . . 376
Oxalsäurebestimmung in Pflanzen (E. Lehmann und W. Grütz). Mit 1 Textabbildung 377
Prüfung der Identität von Ölproben (M. Herd) 377
Bestimmung von 2,3-Dihydropyran (R. L. McCullough und K. G. Stone) . 378
Schädlingsbekämpfungsmittel (E. J. Agazzi, E. D. Peters und F. R. Brooks; E. D. Peters, G. C. Rounds und E. J. Agazzi; H. A. Laitinen, W. P. Jennings und T. D. Parks; L. L. Ramsey und W. J. Patterson; T. E. Friedemann und G. E. Haugen; St. K. Freeman; N. Gordon und M. Beroza; M. M. Graff, R. T. O'Connor und E. L. Skau; F. Freeman und K. Gardner; S. W. Stroud; W. F. Philips; I. Hornstein und W. N. Sullivan; M. S. Schechter und I. Hornstein; E. E. Toops jr. und J. A. Riddick; H. Zeumer; K. Stübner; K. Stübner; J. Rosin und G. B. Radan; O. T. Aepli, P. A. Munter und J. F. Gall; G. Dragt; K. Sellke; W. Harnack; N. I. Fomičeva; J. L. Radomski und B. Davidow; M. D. Garhart, F. J. Witmer und Y. A. Tajima; A. A. Danish, N. Koenig und J. Kuderna; L. C. Mitchell und W. J. Patterson; L. C. Mitchell; H. Y. Young und W. A. Gortner; W. K. Lowen und H. M. Baker; A. R. Kittleson; H. L. Cupples; W. K. Lowen; D. G. Clarke, H. Baum, E. L. Stanley und W. F. Hester; W. K. Lowen; V. L. Miller, D. Polley und C. J. Gould; D. Polley und V. L. Miller) 378
Nachweis und Bestimmung von Cetyltrimethylammoniumbromid J. Renard 387

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Allgemeines über Arzneimittelanalyse (L. Domange; A. Pinguet) 301
Bestimmung von Kalomel in Arzneimitteln (L. Domange und L. Seguin) . 301
Bestimmung von Bromoform in Sirupen und Pillen (J. van Espen) 301
Cyanbestimmung in cyanhaltigen Drogen (J. Cabo-Torres) 302

Seite

Bestimmung stickstoffhaltiger Arzneimittel (O.-E. Schultz und G. Mayer; P. Raff und W. Brotz; O.-E. Schultz und H. Goerner; W. Rüdorff und H. Zannier) 302
Bestimmung der Lokalanästhetica (E. E. Vonesch und O. A. Guagnini) . . 303
Eigenschaften und Bestimmung von Procainglucosid (H. Grasshof und U. Lippold) 303
Identifizierung von Barbituraten (C. J. Umberger und G. Adams) 303
Bestimmung von Prominal (J. van Espen) 303
Trennung von Diphenylhydantoinsäure und Luminal (J. van Espen) . . . 304
Bestimmung von Natrium-propylmethylcarbinallylbarbiturat und Natrium-isoamyläthylbarbiturat (A. M. Ribley, E. E. Kennedy, W. W. Hilty und T. V. Parke) 304
Nachweis der Flavanone (Sh. Shibata und A. Kasahara) 304
Colorimetrische Bestimmung von Santonin in Drogen (K. Yamaguchi, T. Tabata und K. Bando) 304
Nachweis und Bestimmung steroider Saponine in Pflanzenextrakten (M. E. Wall, C. R. Eddy, M. L. McClennan und M. E. Klumpp) 304
Analytik des Analgeticums Polamidon (W. Hoffmann) 305
Nachweis und Bestimmung stark wirkender Analgetica (E. Vidic) 306
Gehaltsbestimmung von Sulfonamiden (Ph. Fresenius; H. Wojahn; H. Wojahn und Wittker; H. Wojahn; Ph. Fresenius) 306
Bestimmung von Thiouracil, Methyl- und Propylthiouracil (C. F. Abbott) . 306
Identitätsreaktionen und Gehaltsbestimmungen von Coffea-Urtinktur HAB (H. Schindler) 307
Isonicotinsäurehydrazid (K. Gemeinhardt und G. F. Rangnick; V. Morvillo und S. Garattini; A. P. Domleo; K. W. Merz und M. Schirm; J. A. Sánchez; S. Aoki, I. Terai und K. Mori; J. M. K. Kelly und R. B. Poet; H. Ozawa und A. Kiyomoto; B. Brettoni; A. Kirschbaum; L. M. Kullberg und A. L. Çerkesov; A. Calo, A. Mariani und O. Mariani-Marelli) 307
Nachweis von Lobelin in Drogen (A. Ringer) 310
Bestimmung kleiner Mengen von Alkaloiden (W. H. Washburn) 310
Abtrennung von Spartein von anderen Alkaloiden (S. Simon) 311
Analytische Reaktionen synthetischer Curarepräparate (Simon-Dorlet) . . 311
Bestimmung des Gesamtalkaloidgehaltes in Radix und Tinctura Ipecacuanhae (C. G. van Arkel und M. Meijst) 312
Alkalität (hydrolytischer Wasserwiderstandswert) von Arzneigläsern und Ampullen (C. Stich; B. Siede) 387
Fällung von Metallsulfiden in pharmazeutischen Präparaten (R. Kress; E. Wiberg und R. Bauer) 388
Wasserbestimmung nach Karl Fischer in pharmazeutischen Produkten (T. Canbäck; A. Johansson) 388
p-Aminosalicylsäure (J. Lehmann; J. Lehmann; H. Negoro; H. Negoro; E. Nielsen und E. Praetorius) 388
m-Aminophenol (J. Faschalek; O. E. Neufeld; J. Faschalek; M. Pesez; G. Haberland; J. Faschalek und A. Schubert; J. Faschalek; G. Lenaers; M. Sanz; A. Watanabe und M. Kamada) 389
Antihistamine (H. Auterhoff; R. Balmer und A. Bürgin; A. Bürgin; A. Bürgin; Cl. Fossoul; L. J. Kleckner und A. Osol; C. W. Pifer und E. G. Wollish; F. J. Bandelin, E. D. Stifer und R. E. Pankratz; D. Horn; G. Cronheim und P. A. Ware; F. Durick, J. St. King jr., P. A. Ware und G. Cronheim; L. Molle) 390

Seite

Bestimmung der herzwirksamen Substanzen der Digitalisdroge (G. Vastagh und J. Tuzson; F. K. Bell und J. C. Krantz; C. Keller; H. Kiliani; A. Stoll und W. Kreis) 393

Photometrische Bestimmung der herzwirksamen Glucoside (E. Wegner; E. Wegner; E. Soos) 393

Fluorimetrische Bestimmung von Digitoxigenin, Digitoxin und Purpureaglucosid A (K. B. Jensen; K. B. Jensen) 394

Bestimmung von Digitonin (R. Dreywood; P. J. J. van Munster; W. M. Sperry und M. Webb) 394

Quantitative Analyse von Antipyretica- und Antineuralgicagemischen (C. Stainier) 395

Farbreaktionen mit Lignin (H.-W. Dibbern) 395

Trennung von Pyramidon von anderen antipyretisch wirksamen Substanzen (R. Bontemps) 395

Trennung und Bestimmung von o-Oxychinolinsulfat und Sulfanilamid (R. Bontemps) 395

Colorimetrische Bestimmung von Nicotinsäure (A. E. Teeri) 396

Nachweis- und Bestimmungsmethoden der Nicotinsäure (J. Braun; A. Treibs; H. Freytag) 396

Nachweis von Nicotinsäureamid, Coramin und Bilamid (G. Cavichi) . . . 397

Analytik der Nicotinsäuregruppe (J. Deltombe; H. Wojahn) 397

Titration von Alkaloidsalzen, Aminophenazon, Antihistaminen, quartären Basen (E. Graf und E. Fiedler) 397

Bestimmung von Alkaloiden in organischen Lösungsmitteln (H. Wachsmuth) 398

Bestimmung von Morphin in Opium (F. C. Klee und E. R. Kirch) 398

Colorimetrische Bestimmung von Mutterkornalkaloiden (K. Yamaguchi. T. Kawatani, T. Tabata, S. Fukushima und M. Ito) 398

Nicotinbestimmung in Tabak (M. Staub und H. Furrer; Staikoff; Pfyl und Schmitt; Rasmussen) 398

Nachweis von Khellin (E. E. Vonesch und O. A. Guagnini) 399

Wasserbestimmung in Rutin (J. Naghski, E. F. Mellon, A. H. Korn und C. L. Ogg; W. L. Porter, B. A. Brice, M. J. Copley und F. J. Couch) . . 399

Bestimmung von Streptomycin (E. M. Savickaja und V. D. Kareeva) . . . 400

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Literatur (Hoppe-Seyler-Thierfelder) 215

Vitamin A (L. Korr; H. H. Bagnall und F. G. Stoch; M. Vignau und M. Debodard; H. Moor; H. Moor; K. H. Wagner) 215

Vitamin B_1 (H. B. Burch, O. A. Bessey, R. H. Love und O. H. Lowry; O. H. Lowry; P. György; O. A. Bessey, O. H. Lowry und M. J. Brock; J. Courteix; M. Fujiwara und K. Matsui) 218

Vitamin B_2 (V. Sreenivasamurthy, H. Laxminarayana und K. K. Iya; Snell und Strong) 220

Vitamin B_{12} (G. E. Boxer und J. C. Rickards; H. L. Rosenthal und H. P. Sarett; R. Yamamoto, C. Barrows jr., C. Lang und B. F. Chow; J. M. Coopermann, R. Drucker und Tabenkin; G. O. Rudkin jr. und R. J. Taylor) 220

Vitamin C (G. Wendland; A. Zeller; W. N. Sumerwell und R. R. Sealock; M. P. Lamden) 222

Vitamin D (W. Wodsak; J. Green; J. Tiews; J. Brüggemann, W. Krauss und J. Tiews; E. Vogel und H. Neukam) 223

Vitamin E (P. N. Joshi und R. G. Desai; R. Beckmann) 225

Seite

Bestimmung einer Reihe von Metallen in biologischem Material (K. Kimura, R. Hara und N. Iijima) . . . 226

Verwendung von Pilzkulturen zur Bestimmung von Metallspuren in biologischem Material (D. J. D. Nicholas) . . . 226

Natriumbestimmung in biologischem Material (H. J. Suderman und G. E. Delory; P. Trinder; R. J. Mora-Lara, G. Morreale-de Castro und F. Escobar-Del Rey; A. A. Albanese und M. Lein) . . . 226

Spektrophotometrische Bestimmung von Kupfer im Serum (E. Zuckerkandl) 228

Bestimmung von Gold in biologischem Material (S. Natelson und J. L. Zuckerman) . . . 228

Colorimetrische Bestimmung des Serum-Calciums (M. U. Tsao; A. Okáč und J. Pech) . . . 229

Calciumbestimmung in Geweben und anderen histochemischen Präparaten (L. K. Dahl) . . . 229

Bestimmung von Quecksilberspuren im Harn (D. J. S. Gray; H. Irving, G. Andrew und E. J. Risdon) . . . 229

Quecksilberbestimmung in Luft und Harn (T. Dutkiewicz; M. W. Aleksiejewa, B. E. Andranow, S. S. Gruwic und A. S. Žitkowa; N. G. Poležaev, V. V. Girina und T. G. Laktionova). Mit 3 Textabbildungen . . . 230

Kohlenmonoxydbestimmung im Blut (P. V. Harper) . . . 231

Colorimetrische Rhodanidbestimmung im Blut (F. Goldstein) . . . 232

Nachweis von Nitrit im Harn (E. Dannenberg) . . . 232

Nitratbestimmung in Körperflüssigkeiten (W. R. Straughn, J. G. Travis und E. P. Hiatt) . . . 232

Phosphatbestimmung in biologischem Material (H. H. Taussky, E. Shorr und G. Kurzmann; J. B. Sumner; M. Rockstein und P. W. Herron; G. R. Nakamura; E. J. King; B. N. Horwitt; H. Hungerland, D. Stach und H. Weber) . . . 233

Bestimmung von Natriumthiosulfat und p-Aminohippursäure (N. Kalant und C. S. McArthur) . . . 234

Mikrobestimmung von Chrom im Blut (H. J. Cahnmann und R. Bisen) . . 234

Bestimmung von Chromoxyd in Fäces oder Nahrungsmitteln (D. W. Bolin, R. P. King und E. W. Klosterman) . . . 235

Bestimmung kleiner Mengen Molybdän und Wolfram nach dem Dithiolverfahren (Sh. H. Allen und M. B. Hamilton) . . . 235

Fluorbestimmung im Harn (R. F. Miller und P. H. Phillips) . . . 236

Chlorbestimmung in biologischen Flüssigkeiten (P. H. Sanderson; J. Lehmann; H. H. Willard und A. W. Boldyreff; D. D. van Slyke und A. Hiller; J. H. Northrop; R. H. Kellogg, W. R. Burack und K. J. Isselbacher; J. Hübener und L. Schmidt) . . . 236

Bestimmung des eiweißgebundenen Jods im Serum (H. Sobel und S. Sapsin; A. L. Chaney; B. Zak, H. H. Willard, G. B. Myers und A. J. Boyle) . . 237

Bestimmung von Serumeisen und der Eisenbindungsfähigkeit (G. Davies, B. Levin und V. G. Oberholzer; W. N. M. Ramsay) . . . 238

Bestimmung der Kohlenhydrate im Serumeiweiß (M. R. Shetlar; M. R. Shetlar, J. V. Foster und M. R. Everett) . . . 239

Dextranbestimmung in Serum und Urin (W. Metcalf und L. M. Rousselot). 239

Bestimmung von Glucosamin (M. V. Tracey; L. A. Elson und W. Th. J. Morgan) . . . 240

Bestimmung des Phenylalanins in Eiweißhydrolysaten (J.-P. Zalta und Y. Khouvine) . . . 240

Literatur (W. Klöne) . . . 312

Seite

Übersicht über die Methoden der klinischen Chemie (R. M. Archibald) . . . 313

Bestimmung der quaternären Ammoniumverbindungen (R. Mitchell und B. B. Clark) . . . 313

Nachweis und Bestimmung von Cholin und Acetylcholin (P. Marquard und G. Vogg) . . . 314

Bestimmung von Eiweiß im Liquor cerebrospinalis und im Harn (A. Ketomaa und R. Ruosteenoja; M. Ishidate und T. Sakaguchi; M. Ishidate, O. Okano und Y. Kuwada) . . . 314

Bestimmung der Milchsäure in konzentriertem Getreideweichwasser (J. R. Smith; T. E. Friedemann und J. B. Graeser; J. Koch und G. Brett-hauer; G. Kottmeyer) . . . 315

Bestimmung kleinster Milchsäuremengen in biologischem Material (G. Kottmeyer; G. Kottmeyer) . . . 315

Gleichzeitige Bestimmung von Threonin und Serin (B. A. Neidig und W. C. Hess; M. W. Rees) . . . 315

Cholesterinbestimmung in kleinsten Gewebsmengen (D. J. Cavanaugh und D. Glick) . . . 316

Colorimetrische Bestimmung von Desoxycholsäure (C. R. Szalkowski und W. J. Mader; E. L. Pratt und H. B. Corbitt) . . . 316

Bestimmung der Harncorticosteroide (J. K. Norymberski; N. B. Talbot und J. V. Eitingon; I. J. Drekter, A. Heisler, G. R. Seism, S. Stern, S. Pearson und T. H. McGavack) . . . 317

Getrennte Bestimmung von freien und gebundenen 17-Oxycorticosteroiden im Harn (W. J. Reddy, D. Jenkins und G. W. Thorn) . . . 318

Bestimmung von Pregnandiol (M. und G. Delaville und A. Galli; W. Zimmermann) . . . 318

Gesamtbilirubinbestimmung im Serum (J. J. Quigley) . . . 319

Colorimetrische Bestimmung des Wuchsstoffes Indol-3-essigsäure in pflanzlichem Material (H. Linser und F. Maschek; S. A. Gordon und R. P. Weber) . . . 319

Nachweis von Histamin und anderen biogenen Aminen (L. Zeidler) . . . 319

Mikrobestimmung der Desoxyribonucleinsäure (G. Ceriotti; Dische) . . . 320

Druckfehlerberichtigungen (W. Irion und E. Moosmüller; W. Otting) . . . 320

Namen- und Sachverzeichnis . . . 465

Aus der Chemischen Abteilung des Balneologischen Institutes
bei der Universität München
und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie München.

Beiträge zur Untersuchung des Torfes im Hinblick auf seine balneotherapeutische Verwendung.

Von
S. W. Souci und K.-E. Quentin*.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 21. September 1953.)

Im Hinblick auf die bereits bestehenden Normen für die Analysierung der Heilwässer und die Notwendigkeit einer einheitlichen Darstellung der Untersuchungsergebnisse[1] erschien seit längerer Zeit auch die Ausarbeitung entsprechender Richtlinien für die Untersuchung des Badetorfes wünschenswert[2]. Durch die im Zuge des Wiederaufbaues des deutschen Bäderwesens nach dem Kriege vom Deutschen Bäderverband und seinen befreundeten Verbänden in Gemeinschaft mit den wissenschaftlichen Instituten ausgearbeiteten *„Begriffsbestimmungen für die Anerkennung von Kurorten, Erholungsorten und Heilbrunnen"*[3] sind diese Bestrebungen in ein neues Licht gerückt. Diese Begriffsbestimmungen wurden von den zuständigen Verbänden für verbindlich erklärt und dienen bereits in Bayern staatlicherseits als Grundlage für die Durchführung der Anerkennungsverfahren[4]. Unter Beibehaltung der oben erwähnten Normen für die Analysierung der *Heilquellen* werden nunmehr auch von den *Moorbädern* je nach Umfang des Badebetriebes und Menge des für balneotherapeutische Zwecke benutzten Torfes in gewissen Zeitabständen *große* oder *kleine Badetorfanalysen* sowie *Kontrollanalysen* verlangt. Darüber hinaus ist notwendigerweise vor Errichtung eines Moorbades durch eine entsprechende Analyse die Eignung des Materials speziell für eine beabsichtigte balneologische Verwendung zu prüfen[5], wobei eine abgekürzte, sogenannte *„orientierende Badetorfanalyse"* erste Hinweise geben kann. Über Zweck und Umfang der genannten Formen der Badetorfanalyse wird anderenorts[6] berichtet.

Ohne den allgemeinen Analysen*zwang* besonders unterstützen oder ein bestimmtes Schema für das allein Richtige halten zu wollen, hat doch die Entwicklung der wissenschaftlichen Bäderkunde gezeigt, daß solche Normen für die Untersuchung der ortsgebundenen Heilschätze des Bodens sehr nützlich sind. Sie dienen als Grundlage für einen Vergleich der

* Frl. Anneliese Hartmann, Technische Assistentin, sei für ihre sorgfältige Mitarbeit auch an dieser Stelle bestens gedankt.

verschiedenen Kurmittel, geben dem Mediziner Anhaltspunkte für die *voraussichtliche Wirkung* bei verschiedenartiger Anwendungsweise und tragen wesentlich zu einer einheitlichen Darstellung in Werbeschriften, Abhandlungen und zukünftigen Bäderbüchern bei.

Es darf aber nicht übersehen werden, daß alle Normen zu einer starren und schematischen Handhabung der Untersuchung verleiten können, was besonders ins Gewicht fällt, wenn sie über einen längeren Zeitraum ohne notwendige Berichtigungen auf Grund neuerer wissenschaftlicher Erkenntnisse in ihrer einmal aufgestellten Fassung bestehen bleiben. Diese Gefahr der Starrheit und Beständigkeit erscheint jedoch durch die Tätigkeit von Fachgremien, die sich laufend mit den wissenschaftlichen Fragen der Heilwässer und Peloide (Torfe, Schlamme, Erden) befassen, weitgehend herabgemindert*. *Außerdem muß es selbstverständlich immer dem Analytiker überlassen bleiben, in besonderen Fällen das Schema zu verlassen und seine Untersuchungen entsprechend den zu klärenden Fragen auszudehnen oder einzuengen.*

Die in der Literatur in neuerer Zeit beschriebenen und in Deutschland fast ausschließlich angewandten Verfahren zur Analysierung des Badetorfes stammen in der Hauptsache von W. Benade[7] und seiner Schule sowie von S. W. Souci[8] u. Mitarb. Diese beiden Analysengänge, die durch das Peloid-Komitee der „International Society of Medical Hydrology (ISMH.)" auch international für Badetorfanalysen anerkannt wurden[9], umfassen u. a. alle Einzelbestimmungen, die für die Untersuchung der organischen Bestandteile des Badetorfes im Hinblick auf seine balneotherapeutische Verwendung durchgeführt werden müssen („*organische Gruppenanalyse*"). Sie sind — ebenso wie die darüber hinaus noch erforderlichen analytischen Bestimmungen und sonstigen Maßnahmen (von der Probenahme bis zur Beurteilung der erhaltenen Ergebnisse) — ausführlich im *Handbuch der Lebensmittelchemie*, Bd. VIII/3 (Untersuchung und Beurteilung des Wassers)[10] behandelt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, nach vergleichenden Untersuchungen der beiden oben erwähnten verschiedenartigen Methoden der organischen Gruppenanalyse einen *neuen Analysengang* zu entwickeln, der unter teilweiser Beibehaltung günstig erscheinender Einzelbestimmungen oder durch Kombinationen bzw. Modifikationen beider Verfahren für die „*Kleine Badetorfanalyse*" vorgeschlagen werden soll. Dabei mußte auch eine Abgrenzung gegenüber der „Orientierenden" und der „Großen Badetorfanalyse" unter Ergänzung bzw. Auslassung verschiedener Einzeluntersuchungen ins Auge gefaßt werden[5]. Gleichzeitig war eine *Neubearbeitung des gesamten Berechnungsschemas* zur Auswertung der erhaltenen Ergebnisse notwendig. Die angegebenen Verfahren sollen eine Grundlage bilden und später — soweit angezeigt — nach neueren

* Ausschüsse „*Quellenarchiv und Analysenmethoden*" (Leitung: W. Fresenius, Wiesbaden) und „*Peloide*" (Leitung: S. W. Souci, München) der wissenschaftlichen Abteilung des Deutschen Bäderverbandes.

Methoden ergänzt oder abgeändert werden. Der ausgearbeitete Analysengang ist so geartet, daß er sich im Bedarfsfall auch auf weitere notwendig erscheinende Spezialbestimmungen ausdehnen läßt. Demzufolge besteht z. B. die *„Große Badetorfanalyse"*, über die später berichtet werden soll, nur in einem Ausbau der kleinen Analyse. Das nachfolgend beschriebene Analysenverfahren wurde schon bisher den am *Balneologischen Institut bei der Universität München* sowie der *Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie München* ausgeführten *„Kleinen Badetorfanalysen"* zugrunde gelegt.

Für die Durchführung der Analyse sind folgende Richtlinien zu beachten.

I. Zweck und Umfang der „Kleinen Badetorfanalyse".

Die „Kleine Badetorfanalyse" stellt das in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle anzuwendende *„Standardverfahren" der Badetorfanalyse* dar. Sie umfaßt eine *ausführliche Untersuchung und Beurteilung des Materials unter Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse.*

Die *Probenahme** soll wie bei den Heilwässern stets durch einen Beauftragten des untersuchenden Institutes in Verbindung mit der örtlichen Begutachtung des Moorlagers erfolgen. Das ausgefertigte Gutachten kann (mit Genehmigung des Institutes) veröffentlicht werden, wenn die Gewähr dafür gegeben ist, daß die Darstellung in sachlich einwandfreier Form erfolgt.

Die *Analyse* umfaßt folgende Einzelangaben:

I. Allgemeine Kennzeichnung.

1. Angaben über die Probenahme,
2. Beschreibung der örtlichen Verhältnisse nach balneologischen Gesichtspunkten (allgemeine Angaben, Lage, Gestalt und Mächtigkeit des Moorlagers, Angaben über Abbau, Verwendung und verwertbaren Inhalt, stratigraphische Schichtengliederung und sonstige technische Einzelheiten),
3. Kennzeichnung des Badetorfes nach äußerlichen Merkmalen,
4. Gehalt an gröberen Bestandteilen (Mengenangabe),
5. Zersetzungsgrad,
6. Botanische Hauptmerkmale.

II. Chemische Untersuchung.

1. Wassergehalt,
2. Wassergehalt bei „Normalkonsistenz",
3. Gehalt an wasserlöslichen Stoffen (gesamt),
4. Gehalt an wasserlöslichen organischen Stoffen (gesamt),
5. Gehalt an wasserlöslichen anorganischen Stoffen (gesamt),
6. Gehalt an organischen Stoffen (gesamt),

* Die *Probenahme* wird an dieser Stelle nicht beschrieben. Einzelheiten ihrer Durchführung und Angaben über die damit verbundene Beurteilung der örtlichen Verhältnisse finden sich bei S. W. Souci[2, 10].

7. Abgekürzte quantitative organische Gruppenanalyse
   a) Bitumen,
   b) Lösliche Kohlenhydrate, Pektine,
   c) Cellulose und Hemicellulosen,
   d) Huminsäuren,
   e) Lignin, Humine,
8. Gehalt an Stickstoff und Stickstoffverbindungen,
9. Gehalt an anorganischen Stoffen (gesamt),
10. Qualitative Analyse der anorganischen Stoffe.

III. Physikalische Untersuchung.

1. Wasserstoff-Ionenaktivität (pH-Wert),
2. Spezifisches Gewicht,
3. Wasserkapazität,
4. Verdünnungsverhältnis,
5. Sedimentvolumen,
6. Quellungsgrad,
7. Wärmehaltung.

Die Werte für die *allgemeine Zusammensetzung* (Wassergehalt, Mineralstoffe, organische Stoffe) werden in der Analysentabelle in Prozent des naturfeuchten Torfes und der Trockenmasse sowie in Promille des Bademediums bei „Normalkonsistenz" angegeben. Die Ergebnisse der chemischen Einzeluntersuchungen werden lediglich in Prozent der Trockenmasse und in Promille der badfertigen Masse bei „Normalkonsistenz" aufgeführt.

Die *abgekürzte quantitative organische Gruppenanalyse* umfaßt die Bestimmung folgender Stoffgruppen: *Benzol-alkohollösliche Stoffe*, *wasserlösliche Stoffe*, Summe der *Hemicellulosen* und *Cellulose*, *Huminsäuren* sowie *Humine*, *Lignin* und *sonstige Begleitstoffe* (aus der Differenz). — Ferner wird der Wert für *Stickstoff* und für stickstoffhaltige Verbindungen angegeben. Dieser Wert wird von der Zusammenstellung der übrigen organischen Bestandteile getrennt aufgeführt, da in den betreffenden Stoffgruppen auch teilweise noch Stickstoff vorhanden sein kann.

II. Ausführung der „Kleinen Badetorfanalyse".

Bei der Beschreibung der Einzeluntersuchungen werden nur solche Methoden aufgeführt, die *nicht* im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/3 (vgl.[10]) beschrieben sind oder sich von den dort angegebenen in Einzelheiten unterscheiden. Sofern nichts anderes angegeben ist, sind die dort beschriebenen Analysenmethoden anzuwenden.

Eine *Übersicht* über die anzuwendenden Methoden zur *chemischen* Untersuchung gibt das Schema auf S. 16.

1. Kennzeichnung nach äußerlichen Merkmalen und Bestimmung des Gehaltes an gröberen Bestandteilen.

Nach Öffnen des Behälters mit der Torfprobe wird eine größere Menge des Materials in ein geeignetes Gefäß übergeführt und die *Sinnenprüfung* vorgenommen. Diese erstreckt sich insbesondere auf *Farbe*, *Geruch*, *Konsistenz* und *Homogenität*,

soll aber weiterhin auch alle sonstigen auffallenden Einzelheiten der Probe festhalten. — Anschließend wird der *Durchschnittsgehalt an gröberen Bestandteilen* ermittelt. Bei kleinen Mengen kann ein Auslesen dieser Stoffe erfolgen, andernfalls spült man eine gewogene größere Torfmenge mit Wasser durch ein Haushaltssieb (etwa 5 mm Maschenweite), trocknet die zurückbleibenden Bestandteile sorgfältig mit Filterpapier oder Zellstoff ab und wägt. Hierbei ist besonderer Wert darauf zu legen, daß lose verbundene Teilchen sorgsam getrennt werden, so daß nur *kompakte, homogene gröbere Bestandteile* (Zweige, Wurzelstücke, Steine und dergleichen) erfaßt werden. Die Berechnung erfolgt in Prozenten der *naturfeuchten* gröberen Bestandteile, bezogen auf *naturfeuchten* Badetorf. Eine Trocknung, die ein falsches Bild ergeben würde, ist also nicht durchzuführen. — Vor der weiteren Analysierung wird die gesamte Torfmasse nach Auslesung der gröberen Bestandteile mit den Händen (Gummihandschuhe) in einer geräumigen Schale durch kräftiges Durchkneten und Mischen *„homogenisiert"*. Das auf diese Weise zur Untersuchung vorbereitete Material wird in gut verschließbare Einmachgläser von mindestens 1 l Fassungsvermögen abgefüllt.

2. Zersetzungsgrad.

Der Zersetzungsgrad des Torfes wird nach der *„Humositätsskala"* von VAN POST[11] angegeben. Diese Skala ist in 10 Grade eingeteilt, wobei der Messung folgende Eigenschaften des Torfes zugrunde gelegt werden:

a) Mit zunehmender Zersetzung enthält das Torfwasser größere Mengen von kolloiden Teilen, die dem Wasser eine mehr oder weniger dunkle Färbung verleihen.

b) Mit zunehmender Zersetzung verschwindet die äußerlich erkennbare Struktur des Torfes und die Masse gleitet beim Zusammenpressen mit der Hand durch die Finger.

Die einzelnen Grade der „H-Skala" (= Humositätsskala) sind wie folgt definiert:

H_1: *Vollständig unzersetzter (Dy-freier) Torf* (Dy = strukturlose Humussubstanz); beim Drücken in der Faust geht farbloses klares Wasser zwischen den Fingern ab.

H_2: *Beinahe völlig unzersetzter (kaum Dy-haltiger) Torf*; er gibt beim Drücken fast klares, nur schwach gelbbraunes Wasser ab.

H_3: *Sehr schwach zersetzter (sehr schwach Dy-haltiger) Torf*; beim Drücken geht deutlich trübes, braunes Wasser, aber keine Torfsubstanz zwischen den Fingern ab. Rückstand nicht breiartig.

H_4: *Schwach zersetzter (etwas Dy-haltiger) Torf*; beim Drücken stark trübes Wasser, aber noch keine Torfsubstanz abgehend. Rückstand etwas breiartig.

H_5: *Ziemlich zersetzter (ziemlich Dy-haltiger) Torf*; Pflanzenstruktur noch deutlich, aber etwas verschleiert; beim Drücken geht etwas Torfsubstanz, hauptsächlich aber trübes, braunes Wasser ab. Rückstand stark breiartig.

H_6: *Ziemlich zersetzter (stark Dy-haltiger) Torf* mit undeutlicher Pflanzenstruktur; beim Drücken geht bis ein Drittel der Torfsubstanz ab. Rückstand stark breiartig, aber mit deutlicher hervortretender Pflanzenstruktur als im unveränderten Torf.

H_7: *Stark zersetzter (stark Dy-haltiger) Torf*; Pflanzenstruktur noch gut erkennbar; beim Drücken geht etwa die Hälfte der Torfsubstanz ab.

H_8: *Sehr stark zersetzter (sehr stark Dy-haltiger) Torf*; Pflanzenstruktur sehr undeutlich; zwei Drittel der Substanz gehen zwischen den Fingern ab. Rückstand besteht hauptsächlich aus widerstandsfähigem Pflanzenmaterial, wie Wurzelfasern, Holz usw.

H_9: *Fast völlig zersetzter (fast nur aus Dy bestehender) Torf*; beinahe ohne erkennbare Pflanzenstruktur; fast die ganze Torfmasse gleitet beim Drücken zwischen den Fingern durch.

H_{10}: *Völlig zersetzter (nur aus Dy bestehender) Torf* ohne erkennbare Pflanzenstruktur; beim Drücken gleitet die ganze Masse zwischen den Fingern durch.

3. Botanische Hauptmerkmale.

Bei der *mikroskopischen Untersuchung* ist im Rahmen der „Kleinen Badetorfanalyse" die Feststellung der botanischen *Haupt*merkmale ausreichend. Vor allem ist auf die Gewebebestandteile der Leitpflanzen zu achten (Charakteristika von Hochmoor-, Flachmoor- und Übergangsmoortorfen). Weiterhin können Holz-, Moos- und Wurzelbestandteile sowie Pflanzenpollen im mikroskopischen Bild wichtige Anhaltspunkte für die Entstehung und Herkunft des Torfes geben.

4. Wassergehalt, Gehalt an anorganischen und organischen Stoffen im naturfeuchten Badetorf.

Der *Wassergehalt* (W) des naturfeuchten Torfes wird durch Trocknen einer entsprechenden Probe bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt. Der Gehalt an *Mineralstoffen* im naturfeuchten Badetorf errechnet sich aus dem Mineralstoffgehalt der „Trockenprobe" (vgl. S. 16) unter Berücksichtigung der Wassergehalte der Trockenprobe und des naturfeuchten Torfes. Der Gehalt an *organischen Stoffen* errechnet sich aus der Gewichtsdifferenz zwischen Gesamtsubstanz (gleich 100%) und der Summe von Wassergehalt und Gehalt an Mineralstoffen.

5. Qualitative Analyse der anorganischen Stoffe.

In einer größeren Probe der Mineralstoffe wird die qualitative Analyse nach den üblichen Verfahren der analytischen Chemie[12] durchgeführt. Sie ist durch qualitative Spezialreaktionen, besonders auch Mikroreaktionen zu ergänzen[13]. Die Analyse soll zugleich ungefähre Anhaltspunkte über die *Mengenverhältnisse* ergeben, die in der Analysenaufstellung entsprechend zum Ausdruck gebracht werden; vgl. Abschnitt IV (S. 14).

6. Gehalt an unter natürlichen Bedingungen wasserlöslichen Stoffen (gesamt).

Eine 20 g wasserfreier Trockenmasse entsprechende Menge des homogenisierten naturfeuchten Torfes wird mit Wasser auf ein Gewicht von 1017,2 g (entsprechend 1000 ml Wasser bei 20° C) gebracht. Dies entspricht einer 50fachen Verdünnung. Nach mechanischem Rühren oder Schütteln über einen Zeitraum von 4 Std wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Der feuchte, unausgewaschene Rückstand wird verworfen. Eine aliquote Menge des (nicht aufgefüllten) Filtrates (angenommene Gesamtmenge der Flüssigkeit = 1000 ml) verdampft man in einer Platinschale zur Trockne und trocknet bei 150° C bis zur Gewichtskonstanz. Aus dem Gewicht des Rückstandes errechnet sich dann die Gesamtmenge an wasserlöslichen Stoffen.

7. Gehalt an wasserlöslichen organischen und anorganischen Stoffen (gesamt).

Der bei der vorhergehenden Bestimmung erhaltene Trockenrückstand wird in üblicher Weise verascht. Die gewogenen Aschebestandteile ergeben die Menge der löslichen *anorganischen* Bestandteile. Der Gehalt an wasserlöslichen *organischen* Stoffen errechnet sich aus der Differenz zwischen den gesamten und den anorganischen wasserlöslichen Stoffen.

8. Abgekürzte quantitative organische Gruppenanalyse.

Die abgekürzte organische Gruppenanalyse stützt sich auf vergleichende Untersuchungen über die von BENADE und SOUCI angegebenen Arbeitsgänge. Diesen beiden Arbeitsgängen, wie auch dem hier vorgeschlagenen kombinierten Verfahren liegt der Gedanke zugrunde, *Stoffgruppen von ähnlichem chemischem Verhalten* zu erfassen, die mit genügender Schärfe analytisch voneinander abgetrennt werden können. Da die Werte für die einzelnen Stoffgruppen erfahrungsgemäß von den Einzelheiten der Arbeitsweise abhängig sind, kam es darauf an, das als am geeignetsten befundene Verfahren konventionsmäßig festzulegen, denn nur unter dieser Voraussetzung lassen sich die Analysen *verschiedener* Badetorfe miteinander vergleichen.

Um einen Überblick über die *Art* der in den einzelnen Gruppen erfaßten Stoffe zu geben, wurden bei den einzelnen Bestimmungen die *Hauptvertreter* angeführt, von denen erwartet werden kann, daß sie — falls sie in dem untersuchten Torf vorhanden sind — sich vollständig oder zumindest in ihrer Hauptmenge in der betreffenden Fraktion finden. Nur mit diesem Vorbehalt können qualitative Angaben über die chemischen Inhaltsstoffe verstanden werden.

Im einzelnen geht die organische Gruppenanalyse von einer Probe des lufttrockenen, gemahlenen und gesiebten Materials aus, das aufeinanderfolgend der Benzol-Alkoholextraktion, der Wasserextraktion und der Hydrolyse unterworfen wird, während die Bestimmung der Huminsäuren in einer gesonderten Probe des naturfeuchten Torfes erfolgt. Der Gehalt an Lignin und alkaliunlöslichen Huminstoffen ergibt sich aus der Differenz. — Die Gruppenanalyse wird wie folgt durchgeführt.

Vorarbeiten. Eine größere Menge des naturfeuchten Torfes wird in einzelnen kleinen Stücken etwa 8—14 Tage lang bei Zimmertemperatur in einem offenen, staubfreien Raum gelagert. Das so erhaltene lufttrockene Material wird mit einer geeigneten Laboratoriumsmühle gemahlen und anschließend durch ein Sieb mit 0,2 mm Maschenweite gesiebt. Die gemahlene und gesiebte Substanz („*Trockenprobe*") bewahrt man in gut verschlossenen Glasgefäßen (z. B. Einmachgläsern mit Gummiverschluß) auf.

In einer gesonderten Probe dieses Materials wird der *Wassergehalt* (W_t) durch Trocknung bei 105° C und anschließend in der gleichen Probe der *Gehalt an Mineralstoffen* (A_t) durch Veraschung bei Rotglut bestimmt. Bei schwer mineralisierbaren Torfen sind die allgemeinen Grundsätze der Aschebestimmung (Extraktion mit heißem Wasser) anzuwenden.

Bei höherem Gehalt an anorganischen Verbindungen ist das Verfahren mit unvermeidbaren Fehlern behaftet, da der Glühverlust auch Kristallwasser und Konstitutionswasser einschließt, Veränderungen der Mineralstoffe durch die Glühhitze eintreten und flüchtige anorganische Bestandteile entweichen können. Diese können, falls erforderlich, gesondert bestimmt und in Rechnung gesetzt werden.

a) Bestimmung der benzol-alkohollöslichen Stoffe (Bitumen).

Etwa 20 g (E_1) der Trockenprobe werden im Heißextraktor nach E. GRAEFE[14] mit 300 ml eines Gemisches gleicher Teile Alkohol und Benzol 6 Std lang extrahiert.

Die Extraktionshülse läßt man über Nacht an der Luft bei Zimmertemperatur trocknen, mischt am nächsten Tag die Substanz mit einem Glasstab gut durch und extrahiert nochmals 6 Std in gleicher Weise. Der bei der Extraktion verbliebene Rückstand wird aus der Hülse herausgenommen und bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftzutritt getrocknet, wodurch die Hauptmenge der Extraktionsflüssigkeit verschwindet. Man bewahrt ihn in einer Flasche mit Schliffstopfen auf („E-Torf"). In einer Teilprobe des Rückstandes wird der *Gehalt an flüchtigen Stoffen* (W_1) durch Trocknung bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz und anschließend in der gleichen Probe der *Aschegehalt* (A_1) bestimmt. Beide Werte werden in Prozenten, bezogen auf „entbituminierten" Torf (E-Torf), angegeben. Der in der Hauptsache die *Bitumina* des Torfes enthaltende Extrakt wird in einer gewogenen Schale auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Nach üblicher Weitertrocknung im Trockenschrank bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz wird sein Gewicht ermittelt (R). Der Rückstand kan bei Bedarf für weitere Untersuchungen (z. B. zur Schwefelbestimmung) verwendet werden.

b) Bestimmung der wasserlöslichen Stoffe.

Von dem entbituminierten Torf (E-Torf) werden etwa 5 g (E_2) mit 500 ml Wasser 2 Std am Rückflußkühler gekocht. Nach Filtration durch einen Glasfiltertiegel 1 G 3 wäscht man kurz mit heißem Wasser aus und bestimmt das Gewicht des nach der Trocknung verbliebenen Rückstandes (R_2). Zur rascheren Trocknung überführt man zweckmäßigerweise den Rückstand in ein breites Wägeglas (Wägung von Glasfiltertiegel und Wägeglas!). In einem Teil des getrockneten Rückstandes ermittelt man unter Benutzung eines Porzellantiegels den Gehalt an Mineralstoffen und berechnet auf die Gesamtmenge des Rückstandes in Gramm (A_2). Das Filtrat des Wasserauszuges kann bei Bedarf zu weiteren Bestimmungen verwendet werden.

Hauptvertreter der Fraktion der wasserlöslichen Stoffe sind insbesondere *wasserlösliche Kohlenhydrate* und Pektinstoffe. Daneben können auch wasserlösliche Stickstoffverbindungen enthalten sein. Es ist hervorzuheben, daß bei der Trocknung und sonstigen Vorbehandlung des Ausgangstorfes zur Untersuchung nach unseren Erfahrungen eine Beeinflussung der organischen Stoffe stattfindet, die zu einer *Veränderung des Wertes für die wasserlöslichen Anteile* führen kann. Aus diesem Grunde ist eine Übereinstimmung des Wertes mit dem unter natürlichen Bedingungen ermittelten Wert für wasserlösliche Stoffe (vgl. Absatz 6, S. 6) im allgemeinen nicht zu erwarten.

c) Bestimmung der hydrolysierbaren Stoffe (Hemicellulosen und Cellulose).

Etwa 1,5—2 g des getrockneten Rückstandes von der vorhergehenden Behandlung (E_3) werden mit 20 ml 72%iger Schwefelsäure angerührt und unter wiederholtem Umrühren $2^1/_2$ Std lang sich selbst überlassen. Hierauf verdünnt man mit 300 ml Wasser und kocht 5 Std am Rückflußkühler. Nach Filtration durch einen Porzellanfiltertiegel A 2 wird mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (R_3). Anschließend bestimmt man den Gehalt dieses Rückstandes an Mineralstoffen (A_3) durch Veraschen der Gesamtmenge im Filtertiegel. Das Filtrat kann nach Bedarf weiterverarbeitet werden.

Nach diesem Verfahren werden hauptsächlich *Cellulose* und *Hemicellulosen* neben anderen hydrolysierbaren Bestandteilen erfaßt. Eine

Trennung dieser beiden Stoffgruppen wird für die „*Kleine* Badetorfanalyse" als entbehrlich angesehen. Sie ist der „Großen Badetorfanalyse" vorzubehalten. Bezüglich näherer Angaben über die Säurehydrolyse wird auf die Dissertation von F. Geis[15] verwiesen.

d) Bestimmung der alkalilöslichen, mit Säure fällbaren Stoffe (Huminsäuren).

Eine etwa 1 g Trockenmasse entsprechende Menge naturfeuchten Torfes (E_H) wird mit 100 ml 2%iger Salzsäure gut verrührt und über Nacht stehen gelassen. Sodann wird filtriert und mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat keine Reaktion auf Cl-Ionen mehr gibt. Der verbliebene Rückstand wird nach Durchstoßen des Filters quantitativ mit Wasser in einen gewogenen 500 ml-Meßkolben übergespült und nach Zusatz von 10 ml 10%iger Natronlauge mit Wasser auf 200 g aufgefüllt. Die Mischung wird sodann auf 50° C erwärmt und 1 Std lang bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, läßt absitzen und filtriert. In einer aliquoten Menge des Filtrates (100 bis 250 ml) (F) fällt man die Huminsäuren durch Zugabe von 12,5%iger Salzsäure zu der fast siedenden Lösung aus (Salzsäurezugabe bis zum Farbumschlag von dunkelbraun nach hellbraun). Nach dem Absetzen wird der Niederschlag in einem Porzellanfiltertiegel A 2 gesammelt, bei 105° C getrocknet und gewogen (R_4). Anschließend wird verascht und die Asche wiederum gewogen (A_4).

Die Fraktion enthält im wesentlichen die Stoffgruppe der *Huminsäuren* neben anderen, sich ähnlich verhaltenden Begleitstoffen. Die Bestimmung wird in einer *unveränderten Probe des naturfeuchten Torfes* und nicht im Rückstand von der Säurehydrolyse ausgeführt, um den Einfluß der Vorbehandlung auszuschalten. Über die Grundlagen der Bestimmung finden sich nähere Angaben in den Dissertationen von F. Geis[15] und O. L. Heinen[16]. Da bei der angegebenen Bestimmungsmethode auf die umständliche Anwendung von *Acetylbromid* verzichtet wird, schließt der erhaltene Wert neben Huminsäuren in untergeordneter Menge auch noch andere Inhaltsstoffe, die sich chemisch ähnlich verhalten, aber mit Acetylbromid in Lösung gehen würden, ein. Die Anwendung von Acetylbromid zur Differenzierung der Fraktion soll der „*Großen* Badetorfanalyse" vorbehalten bleiben.

Andererseits muß damit gerechnet werden, daß im Rückstand von der Alkaliextraktion noch geringe Mengen von Huminsäuren enthalten sind, die erst bei mehrfach wiederholter, *erschöpfender* Extraktion in Lösung gehen würden. Der hierdurch entstehende Fehler nach unten wird aber weitgehend durch die erwähnte gleichzeitige Extraktion von Begleitstoffen ausgeglichen, so daß die nach der vorgeschlagenen *Konventionsmethode* erhaltenen Werte dem *tatsächlichen Huminsäuregehalt*, wie er sich bei erschöpfender Extraktion und gleichzeitiger Anwendung von Acetylbromid ergibt, am nächsten kommen. Da Humate, insbesondere das häufig vorhandene *Calciumhumat*, durch die Salzsäurevorbehandlung in freie Huminsäuren umgewandelt werden, umfaßt der vorliegende Wert

nicht nur die freien, sondern auch die *gebundenen* Huminsäuren des Badetorfes.

Aus dem Gesagten folgt, daß ein *Vergleich der Huminsäurewerte verschiedener Analysen* nur bei genauer Kenntnis der angewandten Methode möglich ist, da die Ergebnisse in hohem Maße hiervon abhängig sind.

e) Ermittelung des Gehaltes an Lignin, Huminen und sonstigen Begleitstoffen.

Der Wert errechnet sich aus der *Differenz* der Summe der gefundenen Stoffgruppen gegenüber der Gesamtmenge an organischen Stoffen (vgl. S. 14).

Die Anwendung der *Differenzberechnung* für die Gruppe der nicht löslichen und nicht hydrolysierbaren Stoffe (vorwiegend Humine und Lignin) setzt voraus, daß der konventionsmäßig ermittelte Huminsäurewert keine Stoffe einschließt, die schon bei den unter Abschnitt *a—c* angegebenen Verfahren mit erfaßt wurden. Diese Möglichkeit ist theoretisch zu berücksichtigen, da bei der Huminsäurebestimmung ja nicht von dem Rückstand der Säurehydrolyse, sondern dem naturfeuchten Torf ausgegangen wurde. Durch das angewandte Verfahren ist jedoch dafür Sorge getragen, daß dieser Fehler möglichst gering ist (vgl. Abschnitt *d*, S. 9).

9. Bestimmung des Stickstoffgehaltes.

In 3—10 g (E_N) der Trockenprobe wird nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und Selenreaktionsgemisch in üblicher Weise der Stickstoffgehalt (N_1) bestimmt (Aufschluß im Kjeldahl-Kolben und Destillation in der Apparatur nach Parnas-Wagner). Der Gehalt an stickstoffhaltigen Verbindungen wird durch Multiplikation mit dem Faktor 6,25 berechnet.

10. Wasserstoff-Ionenaktivität (p_H-Wert).

Nach Verdünnen des Torfes mit Wasser auf „Normalkonsistenz" (s. u.) wird die Flüssigkeit durch ein Tuch abgepreßt und im Preßsaft der p_H-Wert mittels der Glaselektrode elektrometrisch bestimmt.

11. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Die Bestimmung wird mit dem Pyknometer nach den Angaben im Handbuch der Lebensmittelchemie[10] (S. 273) durchgeführt.

12. Bestimmung der Wasserkapazität.

Unter „Wasserkapazität" (K) ist dasjenige maximale Gewicht an Wasser, das von 1 g der gesamten festen Bestandteile des Peloids im gequollenen Zustand festgehalten wird, zu verstehen. Die Bestimmung erfolgt nach dem Verfahren von Stockfisch und Benade[17].

13. Bestimmung des Sedimentvolumens.

Unter dem „Sedimentvolumen" versteht man denjenigen Raum, der von 1 g Substanz (berechnet als Trockenmasse) nach der Sedimentation aus einem Überschuß an Wasser eingenommen wird. Die Bestimmung wird nach der im Handbuch der Lebensmittelchemie beschriebenen Methode ausgeführt.

14. Bestimmung des Quellungsgrades.

Der „Quellungsgrad" gibt an, wievielmal größer das Sedimentvolumen des Peloids im natürlichen (nicht getrockneten) Zustand gegenüber demjenigen der getrockneten Substanz ist. Es handelt sich also um das Verhältnis:

$$\frac{\text{Sedimentvolumen des Peloids im natürlichen Zustand}}{\text{Sedimentvolumen der Trockenmasse}}$$

Die Ermittlung dieses Wertes wird nach der Methode von STOCKFISCH und BENADE[18] ausgeführt.

15. Bestimmung der Wärmehaltung.

Unter dem Begriff „Wärmehaltung" ist die Fähigkeit eines Peloids zu verstehen, seine Wärme festzuhalten. Es handelt sich hier um die Bestimmung einer thermophysikalischen Konstanten, die angibt, in wieviel Sekunden ein Würfel von 1 cm Kantenlänge eine Temperaturänderung von 1° C erfährt, wenn die Wärmezufuhr

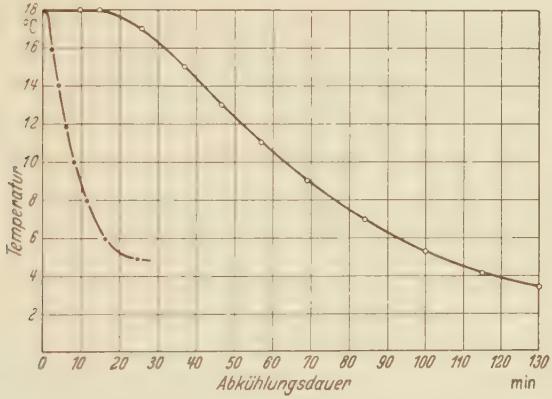


Abb. 1. Verlauf der Abkühlung von Torf und Wasser (Beispiel eines deutschen Badetorfes). •—• Wasser; o—o Torf.

oder der Wärmeentzug je Sekunde gleich der durch die Wärmeleitzahl des betreffenden Stoffes angegebenen Kalorienzahl ist. Zweckmäßigerweise wird diese Bestimmung mit der sogenannten „*Kugelmethode*"[19] ausgeführt. Neben der Zahl für die Wärmehaltung wird auch der Abkühlungsverlauf des Torfes im Vergleich zu dem des Wassers ermittelt.

III. Berechnungen*.

1. Mineralstoffgehalt des naturfeuchten Torfes.

$$A = \frac{(100 - W) \cdot \dfrac{100 \cdot A_t}{100 - W_t}}{100} \qquad (1)$$

* Die Bedeutung der *Buchstaben* der Berechnungsformeln ist nur bei den jeweils *ersten* Formeln angegeben.

A Mineralstoffgehalt des naturfeuchten Torfes in Prozent,
A_t Mineralstoffgehalt der Trockenprobe in Prozent,
W Wassergehalt des naturfeuchten Torfes in Prozent,
W_t Wassergehalt der Trockenprobe in Prozent.

2. Wassergehalt bei „Normalkonsistenz".

Unter dem Ausdruck „Normalkonsistenz" ist der gebrauchsfertige Zustand eines Badebreies zu verstehen, der einen Wassergehalt entsprechend der vollen Wasserkapazität des naturfeuchten Torfes enthält. Dieser Wassergehalt in Prozenten errechnet sich aus der Wasserkapazität K (vgl. S. 10, Abschnitt 12) wie folgt:

$$W_k = \frac{100 \cdot K}{1 + K} \tag{2}$$

W_k Wassergehalt bei „Normalkonsistenz" in Prozent,
K Wasserkapazität, bezogen auf 1 g Torf.

3. Verdünnungsverhältnis zur Herstellung einer Badetorf-Wassermischung von „Normalkonsistenz".

Die Wassermenge in Gramm, die zu 100 Teilen naturfeuchten Torfes zugesetzt werden muß, um „Normalkonsistenz" zu erhalten, errechnet sich wie folgt:

$$W_z = \frac{100 \cdot (100 - W)}{100 - W_k} - 100 \tag{3}$$

W_z Wasserzusatz in Teilen je 100 Teile des naturfeuchten Torfes.

4. Umrechnung der Analysenergebnisse von Trockenmasse auf „Normalkonsistenz".

Der Faktor F_n, mit dem jeder in Prozent der Trockenmasse angegebene Wert multipliziert werden muß, um die Ergebnisse in Promille des Badebreies im gebrauchsfertigen Zustand („Normalkonsistenz") zu erhalten, errechnet sich wie folgt:

$$F_n = \frac{100 - W_k}{10} \tag{4}$$

5. Abgekürzte quantitative organische Gruppenanalyse.

Bei der Berechnung der Einzelergebnisse der organischen Gruppenanalyse ist zu unterscheiden zwischen:

a) „*Naturfeuchter Torf*": . . . . Torf nach der Probenahme.
b) „*Trockenprobe*": . . . . . lufttrockener Torf,
c) „*Trockenmasse*": . . . . . absolut trockener Torf,
d) „*E-Torf*": . . . . . lufttrockener, „entbituminierter" Torf,
e) „*E-Trockentorf*": . . . . . absolut trockener, „entbituminierter" Torf.

a) Berechnung der benzol-alkohollöslichen Stoffe (Bitumen).

$$B = \frac{100 \cdot [R - (E_{1(A)} - R_{1(A)})]}{E_{1(Tr)}} \tag{5}$$

B Bitumengehalt (aschefrei) in Prozent der Trockenmasse,
E_1 Einwaage an Trockenprobe in Gramm,
R Gewicht des Bitumenextraktes in Gramm,
A_1 Mineralstoffgehalt des Extraktionsrückstandes (E-Torf) in Prozent,
W_1 Gehalt an flüchtigen Stoffen im Extraktionsrückstand (E-Torf) in Prozent,
$E_{1(Tr)}$ Gehalt der Einwaage E_1 an Trockenmasse in Gramm:

$$E_{1(Tr)} = \frac{E_1 \cdot (100 - W_t)}{100} \tag{5a}$$

$R_{1(A)}$ Mineralstoffgehalt des Extraktionsrückstandes (E-Torf) in Gramm:

$$R_{1(A)} = \frac{(E_{1(Tr)} - R) \cdot A_1}{100 - W_1} \tag{5b}$$

$E_{1(A)}$ Mineralstoffgehalt der Einwaage E_1 in Gramm:

$$E_{1(A)} = \frac{A_t \cdot E_1}{100} \tag{5c}$$

b) Berechnung der wasserlöslichen Stoffe (Pektine, lösl. Kohlenhydrate).

$$P = \frac{100 \cdot \left(\frac{E_2 \cdot (100 - W_1)}{100} + A_2 - R_2 - \frac{A_1 \cdot E_2}{100} \right)}{E_2 \cdot f_E} \tag{6}$$

P Wasserlösliche organische Stoffe in Prozent der Trockenmasse,
E_2 Einwaage an E-Torf in Gramm,
R_2 Gewicht des Extraktionsrückstandes (Wasserbehandlung) in Gramm,
A_2 Mineralstoffgehalt des Extraktionsrückstandes (Wasserbehandlung) in Gramm,
f_E Faktor zur Umrechnung von E-Torf auf Trockenmasse des Ausgangstorfes:

$$f_E = \frac{100 - W_1}{100 - \frac{R \cdot 100}{E_{1(Tr)}}} \tag{6a}$$

c) Berechnung der wasserunlöslichen, hydrolysierbaren Stoffe (Cellulose, Hemicellulosen).

$$C = \frac{100 \cdot R_2 \cdot \left(E_3 + A_3 - R_3 - \frac{A_2 \cdot E_3}{R_2} \right)}{E_2 \cdot E_3 \cdot f_E} \tag{7}$$

C Wasserunlösliche hydrolysierbare Stoffe in Prozent der Trockenmasse,
E_3 Einwaage an Trockenrückstand von der Bestimmung der wasserlöslichen Stoffe in Gramm,
R_3 Gewicht des bei der Hydrolyse verbliebenen Rückstandes in Gramm,
A_3 Mineralstoffgehalt des bei Hydrolyse verbliebenen Rückstandes in Gramm.

d) Berechnung der alkalilöslichen, mit Säure fällbaren Stoffe (Huminsäuren).

$$H = \frac{10000 \cdot \frac{V}{F} \cdot (R_4 - A_4)}{E_H (100 - W)} \tag{8}$$

H alkalilösliche, mit Säure fällbare Stoffe in Prozent der Trockenmasse,
E_H Einwaage an naturfeuchtem Torf in Gramm,
V Volumen des verwendeten Meßkolbens in ml (= 500)
F Zur Ausfällung der Huminsäure verwendete Menge des Filtrates in ml,
R_4 Ausgefällte Huminsäure in Gramm,
A_4 Mineralstoffgehalt in R_4 in Gramm.

e) Berechnung des Gehaltes an Lignin, Huminen und sonstigen Begleitstoffen.

$$L = \frac{100 \cdot (100 - W_t - A_t)}{100 - W_t} - (B + P + C + H) \tag{9}$$

L Lignin, Humine und sonstige Begleitstoffe in Prozent der Trockenmasse.

f) Berechnung des Gehaltes an Stickstoff und stickstoffhaltigen Verbindungen.

$$N = \frac{10000 \cdot N_1}{E_N \cdot (100 - W_t)} \tag{10}$$

N Stickstoffgehalt in Prozent der Trockenmasse,
E_N Einwaage an Trockenprobe in Gramm,
N_1 in E_N g Trockenprobe ermittelte Stickstoffmenge in Gramm.

Zur Errechnung des Gehaltes an stickstoffhaltigen Verbindungen in Prozent der Trockenmasse wird der Wert für N mit dem Faktor 6,25 multipliziert.

IV. Zusammenstellung der Ergebnisse der chemischen Analyse des Torfes.

Die Zusammenstellung der Ergebnisse erfolgt nach folgendem Muster (Beispiel eines deutschen Badetorfes).

Allgemeine Zusammensetzung des Torfes in naturfeuchtem Zustand.

Wasser (105° C)	88,92%
Mineralstoffe	0,15%
Organische Stoffe	10,93%
Summe:	100,00%
Wassergehalt bei „Normalkonsistenz“	94,67%

Mischungsverhältnis bei „Normalkonsistenz“
(entsprechend 100%iger Wassersättigung = 94,67% H_2O):

Naturfeuchter Torf	100,0 Teile
Wasser	107,8 Teile
Summe:	207,8 Teile

	Bezogen auf Trockenmasse (getrocknet bei 105° C) %	Bezogen auf Bademedium bei Normalkonsistenz entsprechend 94,67 % Wasser ‰
Allgemeine Zusammensetzung:		
Wasser (105° C)	—	946,68
Mineralstoffe	1,33	0,71
Organische Stoffe (Glühverlust)	98,67	52,61
Summe:	100,00	1000,00
Wasserlösliche Stoffe (im Auszug 1 : 50):		
Wasserlösliche Mineralstoffe	0,30	0,16
Wasserlösliche organische Stoffe	2,08	1,11
Summe:	2,38	1,27
Wasserunlösliche Stoffe (Verdünnungsverhältnis 1 : 50):		
Wasserunlösliche Mineralstoffe	1,03	0,55
Wasserunlösliche organ. Stoffe	96,59	51,50
Summe:	97,62	52,05
Zusammensetzung der organischen Stoffe (Gruppenanalyse):		
Extraktbitumen (Fette, Wachse, Harze und dergleichen)	8,24	4,39
Pektine (und andere wasserlösliche Stoffe)	3,24	1,37
Hemicellulosen und Cellulose (sowie andere hydrolysierbare Stoffe)	50,02	26,67
Huminsäure (gesamt)	10,66	5,69
Lignin, Humine (und sonstige Begleitstoffe)	26,51	14,13
Summe:	98,67	52,25
Sonstige Bestandteile:		
Stickstoff	0,77	0,41
Stickstoffverbindungen (Proteine u. a.)	4,83	2,57

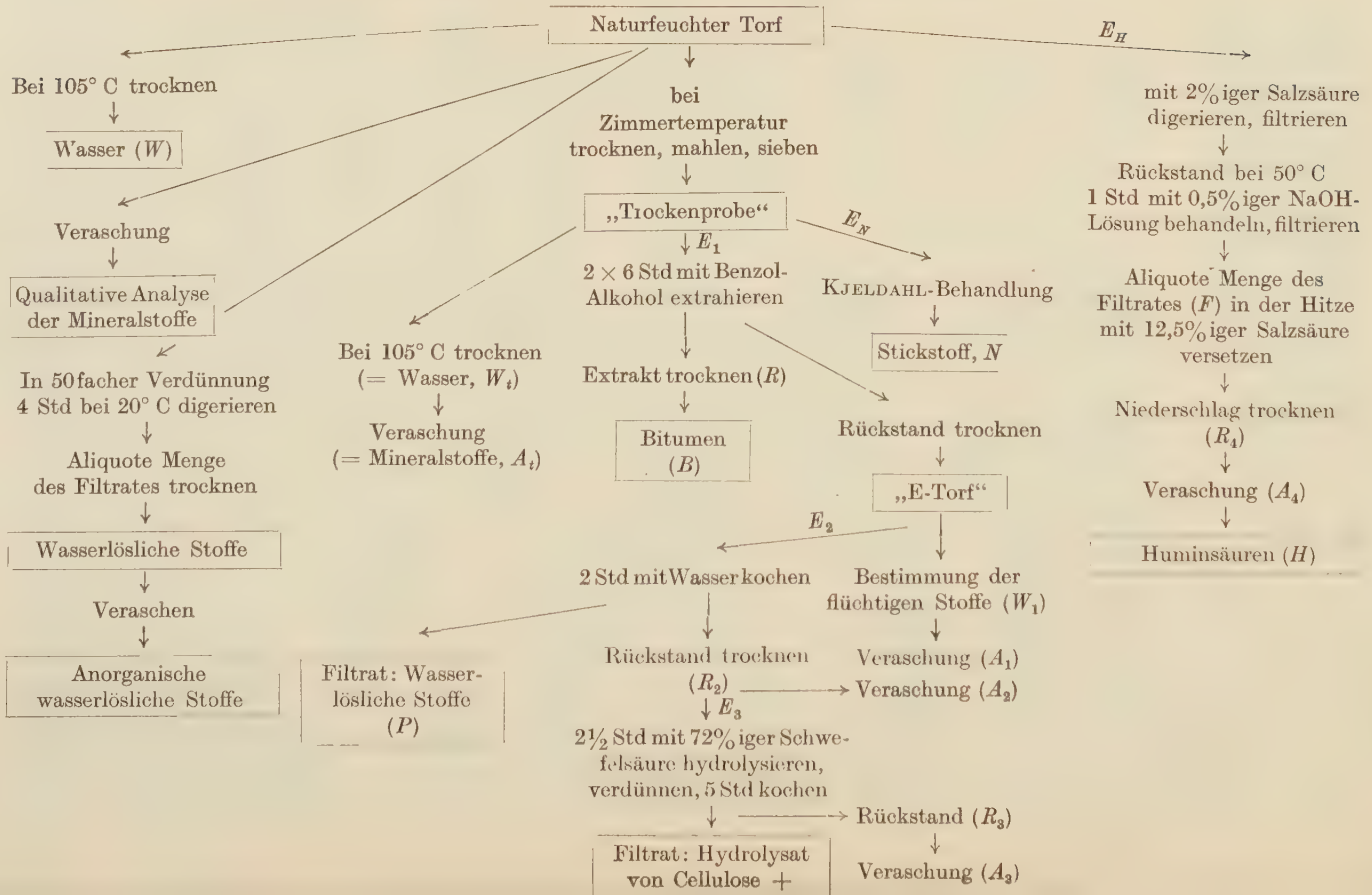
Qualitative Zusammensetzung der anorganischen Bestandteile.

Kalium (K^+)	+	Chlorid (Cl^-)	+
Natrium (Na^+)	+	Sulfat (SO_4^{--})	+
Calcium (Ca^{++})	++	Hydrogencarbonat (HCO_3^-)	+++
Magnesium (Mg^{++})	+	Hydrogenphosphat (HPO_4^{--})	+
Aluminium (Al^{3+})	+	Silikat (SiO_3^{--})	+
Eisen (Fe^{++} und Fe^{3+})	+++		
Mangan (Mn^{++})	+		
Schwermetalle (außer Fe^{++} und Mn^{++})	—		

Zeichenerklärung: (+) Spuren (jedoch eindeutig nachweisbar), + geringe Mengen, ++ mittlere Mengen, +++ große Mengen, 0 nicht nachweisbar, — nicht geprüft.

Übersicht.

Gang der chemischen Untersuchung des Badetorfes im Rahmen der „Kleinen Badetorfanalyse“
(rechnerisch sich ergebende Werte sind nicht berücksichtigt).



V. Beurteilung.

Die Beurteilung erfolgt im einzelnen nach den anderenorts[10] beschriebenen Leitsätzen. Nachstehende Ausführungen sollen daher nur der Übersicht dienen. Aus dem *Protokoll über die Probenahme* und aus der *mikroskopischen Untersuchung* ergeben sich die horizontale Ausdehnung des Lagers, seine Mächtigkeit bezüglich der nutzbaren Schicht, die Abfuhrmöglichkeiten, peloidtechnische Einzelheiten der Aufbereitung und Verwendung, Charakterisierung als Hochmoor, Flachmoor usw. und sonstige in allgemeiner Hinsicht wichtige Einzelheiten. *Sinnenprüfung*, Gehalt an *gröberen Bestandteilen* und *Zersetzungsgrad* vermitteln ein allgemeines Bild über die Verwendungsmöglichkeiten.

Die genauere Zusammensetzung des Materials und Anhaltspunkte bezüglich seiner möglichen balneotherapeutischen Wirkung ergeben sich aus der *chemischen* und *physikalisch-chemischen Untersuchung*. Zusammenhänge zwischen *Cellulosegehalt* und Zersetzungsgrad werden erkennbar. Die Aufteilung der *anorganischen* und *organischen Stoffe* in ihrem Mengenverhältnis sowie in der wasserlöslichen und wasserunlöslichen Form sind ebenso von Bedeutung wie die Menge der balneotherapeutisch wichtigen *Huminsäuren*. Die übrigen Ergebnisse der chemischen Analyse dienen dem notwendigen Einblick in die einzelnen organischen Stoffgruppen.

Die *kolloiden Eigenschaften* treten durch die *Wasserkapazität*, das *Sedimentvolumen* und den *Quellungsgrad* in Erscheinung. Das *spezifische Gewicht* ist wesentlich für den hydrostatischen Druck, der im Bade auf dem Körper lastet. Der p_H-*Wert* liegt meist im schwach sauren Gebiet. Die *thermischen Eigenschaften* lassen erkennen, ob im Moorbad mit einer langsamen und schonenden Wärmezuführung zum Organismus zu rechnen ist.

Es dürfte aus diesen Hinweisen hervorgehen, daß die angegebene Ausführungsform einer „*Kleinen Badetorfanalyse*" geeignet ist, die *wesentlichsten Merkmale und Einzelbestandteile des Torfes* festzustellen. Jedoch muß darauf hingewiesen werden, daß sich nur bei Vergleich mit anderen bereits untersuchten Peloiden und unter Berücksichtigung aller Wirkungsmöglichkeiten eine erschöpfende Beurteilung des Torfes für balneotherapeutische Zwecke ermöglichen läßt. Eine Analyse, wie sie beispielsweise bei Torfen für die Verwendung als Brennstoff erstellt wird, kann diesen Anforderungen nicht gerecht werden.

Zusammenfassung.

Für die balneologische Beurteilung des Torfes werden die am „Balneologischen Institut bei der Universität München" und an der „Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie München" ausgearbeiteten und gebräuchlichen Methoden der chemischen und physikalischen Untersuchung beschrieben.

Der „*Kleinen Badetorfanalyse*", die für die überwiegende Mehrzahl der Badetorfe Deutschlands in Frage kommt, wird ein Verfahren der *abgekürzten organischen Gruppenanalyse* zugrunde gelegt, das auf den früher von W. Benade sowie von S. W. Souci u. Mitarb. ausgearbeiteten Torf-Analysengängen aufgebaut ist und die quantitative Ermittelung der wichtigsten Stoffgruppen (gekennzeichnet durch den vorwiegenden Gehalt an Huminsäuren, Bitumen, wasserlöslichen Kohlenhydraten, Hemicellulosen und Cellulose, Lignin und Huminen) ermöglicht. Die angegebenen Methoden gestatten einen weiteren Ausbau zur „*Großen Badetorfanalyse*".

Ein *Berechnungsschema* und eine tabellarische Übersicht zum Zwecke der einheitlichen Darstellung der Untersuchungsergebnisse werden angegeben.

Literatur.

[1] Vgl. Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. (Ges. u. VO.) **88**, 54 (1948). — [2] Souci, S. W.: Z. phys. Therap., Bäder- u. Klimaheilk. **3**, 136 (1950). — [3] Begriffsbestimmungen für die Anerkennung von Kurorten, Erholungsorten und Heilbrunnen. Hrsg. vom Deutschen Bäderverband e.V. Bonn, Lotharstr. 19 (1951). — [4] Bayer. Staatsanz. **7**, Nr. 33, S. 1 (1952). — [5] Souci, S. W.: Münchener med. Wschr. **1952**, 2087. — [6] Souci, S. W.: Heilbad und Kurort (in Vorbereitung). — [7] Benade, W.: in verschiedenen Schriften verstreute Einzelabhandlungen [(Lit.-Verzeichnis vgl. Z. phys. Therap., Bäder- u. Klimaheilk. (Benade-Gedenkheft) **1**, 67 (1948)]: zusammenfassend dargestellt und erläutert bei S. W. Souci[10]. — [8] Souci, S. W.: Kolloid-Z. **82**, 87 (1938); Die Chemie des Moores. Stuttgart: F. Enke 1938. — [9] Peloid-Report der „International Society of Medical Hydrology": Arch. med. Hydrology **16**, 11, 64 (1938); deutsche Fassung: Balneologe **5**, 423 (1938). — [10] Souci, S. W. (mit Beiträgen von W. Benade): Charakteristik, Untersuchung und Beurteilung der Peloide. Handbuch d. Lebensmittelchemie, Bd. VIII/3, S. 191—307. Hrsg. v. E. Bames, B. Bleyer u. J. Grossfeld, Berlin · Göttingen · Heidelberg: Springer-Verlag 1941. — [11] v. Post, L.: Comité international de Pédologie, IV, Comm. Nr. 22 (1924); vgl. auch J. L. Lutz, Mitteil. Moor- u. Torfwirtsch. **1**, 6 (1951). — [12] Vgl. hierüber z. B.: S. W. Souci (unter Mitwirkung von H. Thies u. F. Fischler): Ausführung qualitativer Analysen. 6. Aufl. München: J. F. Bergmann 1953. — [13] Näheres hierüber vgl. W. Fresenius u. G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie. Berlin · Göttingen · Heidelberg: J. Springer-Verlag. — [14] Graefe, E.: Braunkohle **6**, 217 (1907); Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. Hrsg. von E. Berl, Bd. 4, S. 382. Berlin · Göttingen · Heidelberg: Springer-Verlag 1933. Vgl. auch [10]. — [15] Geis, F.: Beiträge zur analytischen Bestimmung der organischen Bestandteile des Torfes. Diss. Univ. München 1940. — [16] Heinen, O. L.: Beiträge zur Kenntnis der Huminsäuren. Diss., Univ. München 1937. — [17] Stockfisch, K., u. W. Benade: Balneologe **2**, 203 (1935); vgl. auch [10] (S. 281). — [18] Stockfisch, K., u. W. Benade: beschrieben bei S. W. Souci[10] (S. 283). — [19] Benade, W., u. K. Stockfisch: Z. wissensch. Bäderkunde **5**, 308 (1930); vgl. diese Z. **87**, 233 (1932). — W. Benade: Balneologe **3**, 467 (1936).

Prof. Dr. S. W. Souci, München 23, Leopoldstraße 175.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure[1].

8. Die Trennung des Zinks von Mangan, Eisen und den Erdalkalien.

Von
A. Musil und W. Pilz.

(Eingegangen am 23. September 1953.)

1. Allgemeines.

Die Abscheidung des Zinks mit Schwefelwasserstoff stößt bekanntlich auf erhebliche Schwierigkeiten, weil man auf die Einhaltung recht enger p_H-Grenzen angewiesen ist und weil Chloride, besonders Eisen- und Aluminiumchloride sich ungünstig auf die Fällung auswirken[2]. Die Fällung aus salzsaurer Lösung ist häufig unvollständig. Man sucht deshalb meist in chloridfreier, schwach schwefelsaurer Lösung zu arbeiten, wobei der Zusatz des puffernd wirkenden Ammoniumsulfates zu empfehlen ist[5], oder die p_H-Einstellung durch Sulfat-Hydrogensulfat erfolgen kann[4]. Sulfathaltige Lösungen haben aber wiederum den Nachteil, daß sie bei Trennungen des Zinks von den Erdalkalimetallen nicht angewendet werden können. Statt aus schwefelsaurer Lösung fällt man Zink daher auch aus ameisensaurer Lösung, der man im Falle von Trennungen Citronensäure[5] oder Weinsäure[3] zufügt. Alle Fällungen mit Schwefelwasserstoff leiden unter den Unannehmlichkeiten des Fällungsmittels, außerdem beanspruchen sie ziemlich viel Zeit.

Wie bereits berichtet[6], ist es möglich, bei der ZnS-Fällung mit Trithiokohlensäure (T.T.) den erforderlichen p_H-Wert einfacher einzustellen als bei Verwendung von Schwefelwasserstoff. Dieser Umstand wirkt sich bei Trennungsverfahren besonders günstig aus.

Die Abscheidung aus salzsaurer, chloridhaltiger Lösung ist jedoch auch bei Anwendung von T.T. als Fällungsmittel insofern mit Schwierigkeiten verbunden, als in diesem Falle das ZnS zur Peptisation neigt. Da die Trennung aus schwefelsaurer Lösung nur in Abwesenheit von Erdalkalien anwendbar ist, eignet sich die Abscheidung aus essigsäurehaltiger Lösung am besten. Ein Gehalt an Chloriden bis zu 2 n übt hier keinen störenden Einfluß auf die Bestimmung aus.

Da sich im Verlauf der Fällung aus der verwendeten Essigsäure und dem Fällungsmittel Alkaliacetat bildet, das beim Kochen der Lösung ein Ausfallen von basischem Ferriacetat bewirken kann (besonders, wenn die Eisenmenge im Vergleich zur Zinkmenge groß ist), muß Weinsäure

zugesetzt werden. Bei Einhaltung der Arbeitsvorschrift (siehe unten) ist das mit heißem Wasser ausgewaschene ZnS vollkommen frei von Eisen.

Die Trennung des Zinks vom Mangan und den Erdalkalien gelingt unter den gleichen Bedingungen wie die Trennung von Eisen. Der Zusatz von Weinsäure erübrigt sich hier.

Die erhaltenen Resultate sind, besonders bei Verwendung der Titrationsmethoden mit Äthylendiamintetraessigsäure, gut und zeigen eine Genauigkeit von 0,3%. Das Titrationsverfahren mit Äthylendiamintetraessigsäure ist auch für die Zinkbestimmung dem früher beschriebenen Cyanoferrat(II)-verfahren[6] vorzuziehen, da dann für alle hier in Frage kommenden Kationen ein und dieselbe Titerlösung verwendet werden kann.

Zur Durchführung der Zinktritation wird der Sulfidniederschlag mit heißer 2 n Salzsäure vom Filter gelöst. Die entstandene saure Lösung wird 5 min gekocht, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, auf 30° C abgekühlt, tropfenweise mit verdünntem Ammoniak versetzt und nach dem Hinzufügen von Eriochromschwarz T mit Äthylendiamintetraacetatlösung auf reinblau titriert.

Bei der Auflösung von gefällten Sulfiden zur maßanalytischen Bestimmung ist darauf zu achten, daß die Lösung durch Kochen vom Schwefelwasserstoff vollständig befreit wird, da ansonsten auf Zusatz von Ammoniak etwas Sulfid ausfällt, das in manchen Fälien der Bestimmung entzogen werden kann.

Für die Titration von Mangan, Calcium und Magnesium kann im Falle der hier beschriebenen Trennung unmittelbar das Filtrat der Zinksulfidfällung verwendet werden, wobei man genau so verfährt, wie es H. Flaschka[7] für die Mikrotitration angegeben hat.

2. Trennung Zink — Eisen.

Die Trennung gelingt am sichersten, wenn die Reaktionslösung, die Zink und Eisen enthält, mit etwa 2—3 g Ammoniumacetat und mit 3—4 g Seignettesalz versetzt wird; der Zusatz von Acetat verbessert die Filtrierbarkeit des Zinksulfides. Man bringt die Lösung auf 100 ml, setzt Essigsäure und etwas Filterschleim zu und fällt in der Kälte mit T.T.Na. Das Reaktionsgemisch färbt sich hierbei infolge Ausfallens von Eisensulfid dunkelbraun bis schwarz. Beim Erwärmen entfärbt sich die Lösung langsam, um bei 70—80° C farblos zu werden. Bei Anwesenheit von viel Eisen tritt gelegentlich Gelbfärbung ein.

Die Durchführung der Zinkfällung ist gegenüber der bisher verwendeten Arbeitsweise insofern vereinfacht, als man die T.T.Na-Lösung nicht genau gegen die Säure einstellen und das Fällungsmittel nicht in genau bestimmter Menge anwenden muß.

Arbeitsvorschrift.

Die zu analysierende Lösung wird mit verdünntem Ammoniak gegen Methylorange bzw. bis zum Auftreten einer Trübung neutralisiert. Dann verdünnt man auf 100 ml, versetzt mit 2—3 g Ammoniumacetat, 3—4 g Seignettesalz und für Zinkmengen bis zu 500 mg mit 40 ml 40%iger Essigsäure (s. u.). Hierauf fügt man in der Kälte aus einer Bürette T.T.Na-Lösung zu, deren Kennzahl (vgl.[9]) etwa 0,1/40 sein soll. Es tritt zunächst Gelbfärbung ein, die in Braun übergeht; eine weitere Zugabe von Fällungsmittel bewirkt Schwarzfärbung. Der Umschlag von braun nach schwarz ist bei einiger Übung leicht zu erkennen. Wenn dieser Punkt erreicht ist, unterbricht man den Zufluß von T.T.Na-Lösung, fügt Filterschleim zu und erwärmt zum Sieden. Dabei tritt Aufklärung ein, bis bei 80—90° C die Lösung farblos geworden ist. Wenn die Entfärbung auch bei Siedetemperatur noch nicht eingetreten sein sollte, ist dies ein Zeichen, daß ein zu großer Überschuß an Fällungsmittel angewendet worden ist. In diesem Falle muß der Ansatz verworfen werden.

Nach 3—5minutigem Kochen nimmt man vom Brenner, läßt auf 80° C abkühlen und filtriert. Es ist wichtig, daß mit reinem heißem Wasser gut ausgewaschen wird. Die Trennung ist unter diesen Bedingungen sicher quantitativ. Die Menge der zuzusetzenden Essigsäure ist so zu bemessen, daß bis zum Erreichen des Umschlages etwa die doppelte der theoretisch notwendigen Menge an T.T.Na verbraucht wird. Ein Überschuß schadet nicht.

Alles Eisen befindet sich im Filtrat. Man kocht nach Zugabe von einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd auf und titriert in der üblichen Weise komplexometrisch[7].

Zur Zinkbestimmung löst man ZnS vom Filter und titriert, wie es auf S. 20 angegeben ist, mit Äthylendiamintetraacetatlösung.

Bei Einhaltung dieser Vorschrift wurden gute Resultate erzielt (Tab. 1). Der Zeitbedarf je Bestimmung, einschließlich der komplexometrischen Titrationen, beträgt etwa 20 min.

Tabelle 1. *Beleganalysen: Trennung Zink — Eisen mit T.T.*

Fe gegeb. mg	Fe gef. mg	Differenz mg	Differenz %	Zn gegeb. mg	Zn gef. mg	Differenz mg	Differenz %
50,0	49,8	−0,2	−0,40	150,0	150,3	+0,3	+0,23
11,5	11,5	±0,0	±0,00	200,6	200,8	+0,2	+0,10
128,5	128,1	−0,4	−0,34	20,0	20,0	±0,0	±0,00
26,3	26,4	+0,1	+0,46	98,7	99,1	+0,4	+0,36

3. *Trennung Zink — Mangan.*

Wegen der leichten Löslichkeit des Mangansulfides, auch in Essigsäure, gelingt die Trennung vom Zink in essigsaurer Lösung besonders gut. In dem gefällten ZnS konnte in keinem Falle Mn nachgewiesen werden. Zusätze von Ammoniumacetat und Weinsäure können unterbleiben. Ein Gehalt an Chloriden von 1,8—2 n stört die Trennung nicht.

Es wird in derselben Weise wie bei der Trennung Zink — Eisen verfahren. Bei Zugabe von T.T.Na-Lösung tritt zunächst Gelbfärbung auf; der Umschlag erfolgt von hellbraun nach dunkelbraun. Er ist etwas weniger deutlich als bei der Zink-Eisentrennung, bei einiger Übung ist er nichtsdestoweniger gut zu erkennen. Die Lösung wird 5 min gekocht und nach dem Abkühlen auf 80° C filtriert. Der

Zusatz von Filterschleim ist, besonders bei Anwesenheit von viel Chloriden, notwendig, um einen gut filtrierbaren Niederschlag zu erhalten. Die Bestimmung des Zinks erfolgt wie beim Eisen angegeben.

Zur Bestimmung des Mangans mit Äthylendiamintetraessigsäure kann direkt das Filtrat der Zinkfällung verwendet werden. Man säuert mit Salzsäure an, kocht 5 min und läßt dann auf 30° C abkühlen. Nach Zusatz von Pufferlösung und festem Magnesiumkomplexonat wird mit Äthylendiamintetraacetat auf reinblau titriert (Indicator: Eriochromschwarz T)[7, 8]. Verfügt man nicht über festes Magnesiumkomplexonat, kann man sich leicht eine entsprechende Lösung herstellen[5], die anstelle des festen Salzes verwendbar ist.

Bei Einhaltung dieser Arbeitsvorschrift werden gute Resultate erzielt. Der Zeitbedarf, einschließlich der komplexometrischen Bestimmungen beträgt etwa 20 min.

Tabelle 2. *Beleganalysen: Trennung Zink — Mangan mit T.T.*

Mn gegeb. mg	Mn gef. mg	Differenz mg	Differenz %	Zn gegeb. mg	Zn gef. mg	Differenz mg	Differenz %
120,2	120,5	+ 0,3	+ 0,28	32,5	32,6	+ 0,1	+ 0,30
135,8	135,5	— 0,3	— 0,24	32,5	32,4	— 0,1	— 0,30
12,8	12,9	+ 0,1	+ 0,78	65,2	65,1	— 0,1	— 0,15
88,5	88,1	— 0,4	— 0,33	130,4	130,6	+ 0,2	+ 0,15

4. Trennung Zink — Erdalkalien.

Es wurden Trennungen von Barium, Strontium, Calcium- und Magnesium ausgeführt. Man arbeitet ebenso wie oben in essigsaurer Lösung. Nur kann die Zugabe des Fällungsmittels nicht durch Titration erfolgen. Hier müssen Essigsäure und T.T.Na aufeinander abgestimmt werden. Man regelt die Zugabe der Reagenzien so, daß die Lösung nach der Filtration 1—1,5 n an Essigsäure ist. Weinsäure- und Ammoniumacetatzusätze sind nicht erforderlich.

Im Falle von Mineralanalysen ist besonders darauf zu achten, daß keine oxydierenden Agenzien in der Fällungslösung vorhanden sind, da sonst Sulfatbildung eintreten kann, die ein Mitfallen von Erdalkalien bewirken würde.

Arbeitsvorschrift zur Trennung Zink — Erdalkalien.

Die zu analysierende Lösung wird mit Ammoniak gegen Methylorange neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und nach Zusatz von Filterschleim mit T.T.Na gefällt. Man regelt die Zugabe der Reagenzien so, daß die Lösung am Ende der Fällung 1—1.5 n an Essigsäure ist. Nach dem Aufkochen und Abkühlen auf 80° C wird auf Papier filtriert und mit reinem heißem Wasser ausgewaschen.

Die Bestimmung des Zinks erfolgt, wie es beim Eisen angegeben ist; zur Titration der Erdalkalien kann das Filtrat verwendet werden. Man säuert mit Salzsäure an, kocht 5 min, läßt auf 30° C abkühlen, fügt Pufferlösung und Eriochromschwarz T zu und kann in bekannter Weise titrieren. Barium und Strontium müssen gravimetrisch bestimmt werden.

Bei Einhaltung dieser Arbeitsvorschrift wurden gute Resultate erhalten. Da die Werte untereinander keine wesentlichen Abweichungen zeigen, kann auf die Wiedergabe getrennter Beleganalysen verzichtet werden. Der Zeitbedarf beläuft sich je Bestimmung auf etwa 15—20 min.

Tabelle 3. *Beleganalysen: Trennung Zink — Magnesium mit T.T.*

Mg gegeb. mg	Mg gef. mg	Differenz mg	Differenz %	Zn gegeb. mg	Zn gef. mg	Differenz mg	Differenz %
210,5	210,0	— 0,5	— 0,24	65,2	65,0	— 0,2	— 0,25
166,3	166,0	— 0,3	— 0,18	65,4	65,2	— 0,2	— 0,25
25,8	25,8	± 0,0	0,00	130,4	130,0	— 0,4	— 0,32
120,5	120,0	— 0,5	— 0,34	160,6	160,6	± 0,0	± 0,00

Reagenzien und Lösungen.

Die zu den Versuchen verwendeten Metallsalzlösungen (Zink-, Eisen-, Mangan-, Magnesiumlösungen) wurden so hergestellt, wie es bereits früher beschrieben wurde[1, 6, 8]; das gleiche gilt für die Herstellung des Fällungsreagenses (T.T.Na-Lösung der KZ 0,1/40)[8]. Die Essigsäure wurde durch Verdünnen von 3fach destilliertem Eisessig mit Wofatitwasser hergestellt.

Zusammenfassung.

Die Trennung des Zinks vom Eisen, Mangan und den Erdalkalien mit T.T. wird beschrieben. Der hierzu notwendige p_H-Wert ist, besonders bei Anwesenheit von Eisen und Mangan, sehr leicht einzustellen. Die Trennungen gelingen am besten in essigsaurer Lösung.

Alle vorkommenden Kationen werden mit derselben Titerlösung von Äthylendiamintetraacetat bestimmt, was zu besonders raschen und einfachen Methoden führt. Es werden Arbeitsvorschriften mitgeteilt sowie Beleganalysen beigebracht.

Literatur.

[1] Letzte Mitteilung: Pilz, W.: Mh. Chem. **84**, 471 (1953). — [2] Urbasch, St.: Chemiker-Ztg. **46**, 125 (1922); vgl. diese Z. **65**, 100 (1924/25). — [3] Ludwig, A.: Z. anorg. allg. Chem. **122**, 239 (1922); vgl. diese Z. **93**, 464 (1933). — [4] Jeffreys, C. E. P. u. E. H. Swift: J. Amer. chem. Soc. **54**, 3219 (1932); vgl. diese Z. **97**, 40 (1934); **92**, 167 (1933). — [5] Fales, H. A., u. G. M. Ware: J. Amer. chem. Soc. **41**, 487 (1919); vgl. diese Z. **61**, 420 (1922). — [6] Pilz, W.: Mh. Chem. **83**, 471 (1952); vgl. diese Z. **138**, 132 (1953). — [7] Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 38 (1952); vgl. diese Z. **135**, 334 (1952). — [8] Pilz, W.: Mh. Chem. **83**, 1291 (1952). — [9] Vgl. Gagliardi, E., u. W. Pilz: diese Z. **136**, 105, 345 (1952).

Prof. Dr. A. Musil, Graz, Universitätsplatz 1.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Metalle am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

Die halbquantitative Wolframbestimmung in Niob-Tantal-Präparaten und die Abtrennung des Wolframs von Niob und Tantal.

Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal XI[1].

Von

HARALD SCHÄFER.

Experimentell bearbeitet mit CHRISTEL PIETRUCK und URSULA GRÖZINGER.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 30. September 1953.)

Bei der Reindarstellung von Niob- und Tantalpräparaten ist es notwendig, darin kleine Wolframgehalte einfach und zuverlässig zu ermitteln. Als geeignet hierzu erwies sich die Beurteilung der Rotfärbung, die das bei der Chlorierung entstehende Wolfram(VI)-chlorid in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel besitzt. Nachdem diese Methode zur Wolframbestimmung zur Verfügung stand, wurden einige Arbeitsweisen zur Abtrennung des Wolframs von Niob und Tantal auf ihren Trenneffekt geprüft.

A. Halbquantitative Wolframbestimmung.

Wolframbestimmungen in Columbiten und Tantaliten, die von verschiedenen Chemikern ausgeführt werden, liefern oft außerordentlich unte schie lliche Ergebnisse. Einen sicheren Weg zur Bestimmung kleiner Wolframmengen in Niob- und Tantalpräparaten kennt man bisher anscheinend nicht. Auch die Spektralanalyse versagt, jedenfalls solange man aus Kohleelektroden verdampft, weil die Flüchtigkeit und damit die Nachweisempfindlichkeit des Wolframs — wohl infolge Carbidbildung — gering ist.

Unsere Arbeitsweise schließt an die schon früher* zur Analyse ausgenutzte Chlorierung von Niob- und Tantal(V)-oxyd mit Tetrachlorkohlenstoff im Einschlußrohr an. Erhitzt man Wolframtrioxyd mit Tetrachlorkohlenstoff im Einschlußrohr auf $\sim 250^\circ$ C, so erhält man das feuerrote, nadelige Wolframoxychlorid $WOCl_4$. Bei höherer Temperatur ($\sim$330—350° C) geht die Chlorierung quantitativ bis zum schwarzvioletten Hexachlorid WCl_6. Es ist für unsere Arbeitsweise entscheidend,

* H. SCHÄFER und CH. PIETRUCK[2]. In dieser Arbeit wurde auch bereits von der jetzt beschriebenen Methode zur Wolframbestimmung Gebrauch gemacht.

daß die Chlorierung bis zum Hexachlorid durchgeführt wird. Dieses löst sich in Tetrachlorkohlenstoff mit roter Farbe. 2 ml Tetrachlorkohlenstoff lösen bei Raumtemperatur etwa 20—25 mg WCl_6, entsprechend 12 bis 15 mg WO_3.

Zur angenäherten Bestimmung der Löslichkeit wurden gestaffelte Mengen von WO_3 im Einschlußrohr mit 2 ml CCl_4 zu WCl_6 umgesetzt. Nachdem diese Reaktionsrohre hinreichend lange bei Raumtemperatur gestanden hatten, wurde festgestellt, ob sich WCl_6-Kristalle ausgeschieden hatten oder ob die Lösung noch ungesättigt war.

Analysenvorschrift. 300 mg Oxyd und 2,0 ml reiner Tetrachlorkohlenstoff werden im Einschlußrohr eingeschmolzen (Abb. 1) und einige Stunden auf 330—350° C erhitzt. Nach dem Erkalten befinden sich die

Abb. 1. Einschlußrohr zur colorimetrischen Schätzung des Wolframgehaltes.

Chloride $NbCl_5$ und $TaCl_5$ in grobkristalliner, meist nadeliger Form am Boden des Rohres. WCl_6 ist gelöst und färbt den Tetrachlorkohlenstoff mehr oder weniger rot. Man dekantiert nun die Tetrachlorkohlenstofflösung vorsichtig von *A* nach *B* und beobachtet die Farbe der in *B* befindlichen Lösung gegen einen weißen Hintergrund. Dabei benutzt man zum Farbvergleich eine in entsprechender Weise hergestellte, synthetische Vergleichsskala.

Vergleichsskala.

Niobpentoxyd. Ein käufliches Niobpentoxydpräparat, das 4% Ta_2O_5 und 0,1% WO_3 enthielt, wurde im Einschlußrohr mit CCl_4 chloriert. Das im Vakuum sublimierte Pentachlorid wurde mit Wasser unter Zugabe von etwas schwefeliger Säure gekocht und so in die Erdsäure verwandelt. Diese lieferte bei der Oxalsäureauslaugung[3] und Aufarbeitung der oxalsauren Lösung ein tantalarmes und wolframfreies Niobpentoxyd ($Ta_2O_5 < 1\%$, WO_3 nicht nachweisbar, d. h. $< 0{,}05\%$).

Tantalpentoxyd. Kaliumtantalfluorid wurde mehrfach in Silber- und Vinidurgeräten umkristallisiert und dann in das Oxyd übergeführt, das wie oben beschrieben chloriert wurde. Das sublimierte Pentachlorid wurde mit etwas Tantalmetall im evakuierten Einschlußrohr auf 400° C erhitzt. Hierbei wurden die Verunreinigungen (Nb, W) reduziert. Das nunmehr schneeweiße $TaCl_5$ wurde absublimiert und in das Pentoxyd verwandelt ($Nb_2O_5 < \sim 0{,}3\%$, WO_3 nicht nachweisbar, d. h. $< 0{,}05\%$).

Man stellte 2 Vergleichsskalen her. Die eine enthielt 300 mg $Nb_2O_5 + WO_3$, die andere 300 mg $Ta_2O_5 + WO_3$.

Die Beschickung der Einschlußrohre geschah folgendermaßen: Eine Einwaage von reinem WO_3 wurde in Ammoniak gelöst und im Meßkolben aufgefüllt. Abgemessene Anteile hiervon wurden in das Einschlußrohr pipettiert und darin eingedampft. Anschließend gab man die Pentoxydeinwaage und 2,0 ml CCl_4 dazu und schmolz ab.

Nach dem Erhitzen auf 330° C beobachtete man die Farbe der Tetrachlorkohlenstofflösungen (Tab. 1).

Tabelle 1. *Farbe der Reaktionslösung in Abhängigkeit vom Wolframgehalt.*

300 mg Pentoxyd	mg WO_3	% WO_3	Farbe der Lösung
Ta_2O_5	0	0	farblos
Ta_2O_5	0,3	0,1	gelborange
Ta_2O_5	0,9	0,3	orange
Ta_2O_5	1,5	0,5	rotorange
Ta_2O_5	3,0	1,0	hellrot
Ta_2O_5	6,0	2,0	mittelrot
Ta_2O_5	9,0	3,0	dunkelrot
Nb_2O_5	0	0	blaß gelb

Die Farbabstufung ist so gut, daß man bei Benutzung der Vergleichsskala recht brauchbare Wolframbestimmungen schon durch Beobachtung mit bloßem Auge durchführen kann. Die Genauigkeit läßt sich natürlich durch Verwendung eines Colorimeters erhöhen. Hiervon haben wir jedoch bisher keinen Gebrauch gemacht*.

Die gelbe Eigenfarbe des im Tetrachlorkohlenstoff etwas löslichen Niob(V)-chlorids** ändert den durch die intensive WCl_6-Farbe bestimmten Farbton nur unwesentlich. Wir haben zwar eine der Tab. 1 entsprechende *Niob*-Wolfram-Skala ebenfalls hergestellt. Lediglich bei kleinen Wolframgehalten ($\leqq 0{,}3\%$ WO_3) erkennt man aber Farbtonunterschiede beim Vergleich mit der *Tantal*-Wolfram-Reihe.

Wegen der Farblosigkeit des Tantal(V)-chlorids und der relativ unbedeutenden Eigenfarbe des Niob(V)-chlorids kann man auf obigem Wege beliebige Niob-Tantaloxydmischungen auf ihren Wolframgehalt prüfen.

Zur Farbe der Pentachlorid-*Kristalle* ist folgendes zu bemerken. WCl_6 wird in geringen Mengen von den festen Pentachloriden gelöst. Die aus den Wolfram(VI)-chloridlösungen kristallisierten Pentachloride sind daher je nach W-Gehalt mehr oder weniger nach bräunlich verfärbt. Die hierdurch der Lösung entzogene Wolframmenge ist jedoch klein; überdies tritt dieser Effekt bei der Eichreihe in gleicher Weise auf (vgl. noch Abschnitt *C*).

Der Einfluß von Titan, Zinn und Eisen auf die Wolframbestimmung ist unbedeutend. Enthielten die verwendeten 300 mg Gesamtoxyd neben

* Bei genauerer Farbmessung müßte der bei der Chlorierung verschiedener Oxyde unterschiedliche Verbrauch an Tetrachlorkohlenstoff berücksichtigt werden. 300 mg Nb_2O_5 benötigen 0,27 ml CCl_4 (flüssig) und 300 mg Ta_2O_5 nur 0,16 ml CCl_4 bei der Umsetzung zu Pentachlorid (und CO_2).

** Bei Raumtemperatur lösen sich $\sim$ 15 mg $NbCl_5$ in 2,0 ml CCl_4. (H. Schäfer[4]; H. Schäfer, L. Bayer und Ch. Pietruck[5].) Die Löslichkeit des $TaCl_5$ ist etwa ebenso groß (S. G. Namoradse und O. Je. Swjaginzew[6]; H. Schäfer, L. Bayer und Ch. Pietruck[5]). $NbCl_5$ und $TaCl_5$ bilden Mischkristalle miteinander (H. Schäfer und Ch. Pietruck[7]). Sie setzen ihre Löslichkeit also gegenseitig herab.

1,2 mg WO_3 noch 50 mg TiO_2, SnO_2 oder Fe_2O_3 (Rest $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$), so war der Farbton der CCl_4-Lösung nach der Chlorierung sehr nahe der gleiche wie ohne diese Zusätze. Nur wenn die Gehalte an Begleitstoffen sehr groß sind oder wenn man zur Erhöhung der Genauigkeit den visuellen Farbvergleich durch eine Messung mit dem Colorimeter ersetzt, wird man die genannten Begleitstoffe abtrennen*.

B. Modellversuche zur analytischen Abtrennung des Wolframs von Niob und Tantal.

Nachdem die im Abschnitt *A* beschriebene halbquantitative Methode zur Wolframbestimmung entwickelt war, wurden einige Arbeitsweisen zur Abtrennung des Wolframs von den Verbindungen des Niobs und Tantals auf ihren Trenneffekt geprüft.

1. Auslaugung der Erdsäureniederschläge mit Ammoniak.

Häufig findet man in der Literatur die Angabe, daß man Erdsäure-Wolframsäureniederschläge durch Auflösen der Wolframsäure mit Ammoniak[8] oder Ammoniumsulfid[9] quantitativ zerlegen könne. Dieser Auffassung haben schon Schoeller und Jahn[10] widersprochen und sich dabei auf eigene Versuche und auf ältere von Rose bezogen. Unsere folgenden Versuche bestätigen *die Unbrauchbarkeit* dieser Methode.

Eigene Versuche. Für jeden Versuch wurden 450 mg Nb_2O_5 und 50 mg WO_3 eingewogen und im Einschlußrohr mit 2 ml CCl_4 bei 330° C chloriert. Die Chloride $NbCl_5$ und WCl_6 wurden gemeinsam im Vakuum sublimiert. Das Sublimat lieferte nach Zugabe von 20 ml konzentrierter Salzsäure, 380 ml H_2O und 50 ml gesättigter SO_2-Lösung und halbstündigem Kochen die Erdsäurefällung. Darin ist auch die Hauptmenge des Wolframs enthalten. Der Niederschlag wurde abfiltriert (Weißbandfilter) und mit SO_2-haltigem Wasser ausgewaschen. Der frische Niederschlag kam mitsamt dem Filter in die jeweilige Ammoniaklösung. Nach der Auslaugung wurde das Ungelöste gewaschen und zu Oxyd verglüht. Der WO_3-Gehalt des Oxyds wurde nach Abschnitt *A* bestimmt.

Die Tab. 2 bringt Versuchsbedingungen und Ergebnisse. Niemals war das Wolfram aus dem Niederschlag vollständig auslaugbar. Der Wolframgehalt im Gesamtoxyd wurde lediglich von 10% auf 2—3% WO_3 herabgesetzt. Zu gleichen Ergebnissen kam man, wenn während der Auslaugung mit Ammoniaklösung elektrisch gerührt wurde. Bedenklich ist ferner die Neigung der Niobsäure kolloid in Lösung zu gehen. Diese Tendenz nimmt allerdings mit zunehmendem Tantalgehalt ab[10].

---

* Zur Abtrennung von Ti und Sn vgl. H. Schäfer und Ch. Pietruck[2].

Tabelle 2. *Versuche zur Wolframauslaugung mit Ammoniak.*

Ammoniaklösung	Auslaugung Dauer Std.	Auslaugung Temp. °C	Waschflüssigkeit	% WO_3 im geglühten Oxyd	Bemerkungen
30 ml 13,4 n NH_3	14	20	n NH_3		Fast gesamte Substanz gelöst (Kolloid)
50 ml 2 n NH_3 + 50 ml 2 n NH_4NO_3	14	20	n NH_3	3,0	Beim Waschen trübes Filtrat
50 ml 2 n NH_3 + 50 ml 2 n NH_4NO_3	16	20	25 ml 2 n NH_3 + 25 ml 2 n NH_4NO_3	2,6	Filtrat klar
50 ml 2 n NH_3 + 50 ml 2 n NH_4NO_3	10	50	25 ml 2 n NH_3 + 25 ml 2 n NH_4NO_3	3,2	Filtrat klar
50 ml 6,7 n NH_3 + 50 ml 2 n NH_4NO_3	5	20	25 ml 2 n NH_3 + 25 ml 2 n NH_4NO_3	2,3	Filtrat klar
50 ml 6,7 n NH_3 + 50 ml 2 n NH_4NO_3	28 +10	20 50	25 ml 2 n NH_3 + 25 ml 2 n NH_4NO_3	2,3	etwa 100 mg Nb_2O_5 kolloid gelöst!

2. Abtrennung des Wolframs durch Abscheidung von Natriumniobat und Natriumtantalat.

Die Trennung des Wolframs von Niob und Tantal durch Abscheidung der *kristallinen* Salze Natriumniobat und Natriumtantalat ist von Anfang an aussichtsreicher als die Auslaugung der amorphen Erdsäurefällungen. Diese Fällung der Natriumsalze ist schon von Schoeller und Jahn[10, 11] zur Abtrennung von Wolfram empfohlen worden. Wir haben 2 Varianten dieser Methode erprobt.

a) Umwandlung der Erdsäurefällung in das Natriumsalz.

Die wolframhaltige Niobsäurefällung wurde wie im Abschnitt *B 1* über die Chloride hergestellt. Das Filter mit dem frischen Niederschlag wurde mit einer Auflösung von 5 g Ätznatron in 50 ml Wasser ½ Std auf etwa 98° C erwärmt. Dabei wandelte sich die amorphe Erdsäure in das kristalline Natriumniobat um. Nach dem Erkalten blieb die Probe noch 10 bis 20 Std stehen. Dann wurde das Unlösliche auf ein Weißbandfilter gebracht und mit 50 ml 5%iger Natronlauge gewaschen. Das auf dem Filter verbliebene Niobat wurde — mitsamt dem Filter — mit 10 ml konzentrierter Salzsäure, 450 ml H_2O und 50 ml SO_2-Lösung versetzt und ½ Std gekocht. Die so entstandene Erdsäure wurde abfiltriert, mit SO_2-Wasser gewaschen und zum Oxyd geglüht. Darin wurde schließlich der Wolframgehalt durch colorimetrische Schätzung nach Abschnitt *A* ermittelt.

Man erkennt aus der Tab. 3, daß die Abtrennung des Wolframs noch immer nicht glatt gelang, daß aber die im Pentoxyd verbliebenen WO_3-

Gehalte schon erheblich niedriger sind als beim Auslaugen mit Ammoniak.

Tabelle 3.

Wolframabtrennung durch Umwandlung der Niobsäurefällung in das Natriumniobat.

gegeben 450 mg Nb_2O_5 +	WO_3-Gehalt in % in der Oxyd-Einwaage	in der Nb_2O_5-Auswaage
25 mg WO_3	5,3	0,2
50 mg WO_3	10,0	0,25
100 mg WO_3	18,2	0,45

b) KOH-Aufschluß und Fällung mit NaCl.

Die eingewogenen Oxyde ($\sim$ 500 mg) wurden mit 5 g KOH im Nickeltiegel geschmolzen. Man erhielt schnell eine klare Schmelze. Der Schmelzkuchen wurde mit 100 ml Wasser heiß gelöst und die Lösung mit festem Natriumchlorid versetzt, bis ein kleiner Überschuß davon ungelöst blieb. Nach dem Erkalten und Stehen über Nacht wurde das Unlösliche abfiltriert (Weißband) und mit 5%iger Natronlauge gewaschen. Anschließend wurden die Natriumsalze wie unter a) in die Erdsäuren und in die Oxyde umgewandelt. Aus der Zusammenstellung der Ergebnisse (Tab. 4) ersieht man, daß durch diese Arbeitsweise auch große WO_3-

Tabelle 4. *Wolframgehalt nach KOH-Aufschluß und Fällung mit NaCl.*

Einwaage in mg					Auswaage	
Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5 + Ta_2O_5	WO_3	% WO_3 in der Einwaage	Nb_2O_5 + Ta_2O_5 mg	% WO_3 im Pentoxyd*
480,1		480,1	0,0	0,0	479,4	<0,05
470,2		470,2	11,0	2,3	473,4	0,0
456,4		456,4	26,1	5,4	(444,8) Substanzverlust	0,08
432,0		432,0	50,0	10,4	432,4	0,05
432,0		432,0	77,1	15,1	433,3	0,15
384,0		384,0	101,2	20,9	384,7	0,1
288,5	98,7	387,2	100,2	20,6	389,9	0,1
192,1	198,2	390,3	100,3	20,4	393,3	0,1
96,4	297,9	394,3	99,7	20,2	(385,5)	0,1
0	396,7	396,7	99,6	20,1	397,6	0,05
384,4	0	384,4	100,1	20,7	384,1	0,1**
287,9	99,2	387,1	100,0	20,5	382,0	<0,05**
192,3	198,7	391,0	100,4	20,4	394,9	0,05**
95,9	297,5	393,4	100,3	20,3	392,2	<0,05**
0	396,6	396,6	99,8	20,1	393,4	<0,05**

* WO_3 bestimmt nach Abschnitt *A*.

** KOH-Aufschluß und Fällung mit NaCl wiederholt.

Gehalte praktisch vollständig entfernt werden (Restgehalt $\sim 0{,}1\%$ WO_3). Bei Wiederholung der Trennung wird der verbleibende WO_3-Gehalt für unsere Methode unmeßbar klein ($\leqq 0{,}05\%$ WO_3).

Bei der doppelten Fällung ging man so vor, daß die erste Fällung von Natriumniobat-tantalat abfiltriert und erneut mit KOH geschmolzen wurde. Im übrigen blieb der Arbeitsgang unverändert.

Die Löslichkeit des Natriumniobats und -tantalats ist unter den genannten Bedingungen gering. Auch bei *doppelter Fällung* werden die Pentoxyde mit brauchbarer Genauigkeit zurückgefunden.

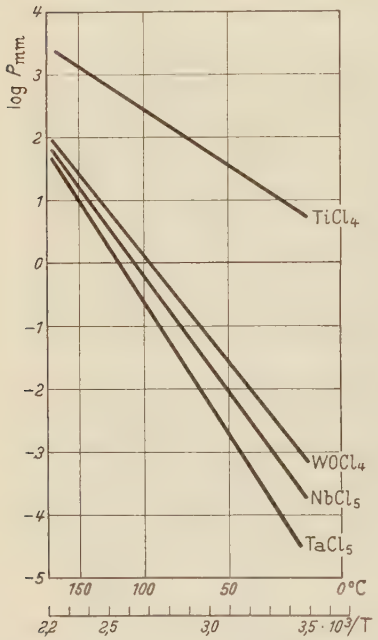


Abb. 2. Sättigungsdrucke über den festen Chloriden $WOCl_4$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ und über flüssigem $TiCl_4$.

C. Die Flüchtigkeit der Chloride.

Die sonst so schwierige Abtrennung des Titans von Niob und Tantal gelingt leicht auf Grund der unterschiedlichen Flüchtigkeit der Chloride[2, 5]. Daher erschien es wünschenswert auch die Flüchtigkeit der Wolframchloride näher zu betrachten. Da das Wolfram nach der Chlorierung mit CCl_4 oder $SOCl_2$ in 6wertiger Form vorliegt* und das Oxychlorid $WOCl_4$ erheblich flüchtiger ist als WCl_6**, beschränken wir die Betrachtung auf die Abtrennung des Wolframs als $WOCl_4$.

1. Grundlagen.

Die Abb. 2 bringt die Sättigungsdrucke über den *festen reinen* Bodenkörpern $WOCl_4$, $NbCl_5$ und $TaCl_5$***. Zum Vergleich wurde ferner der Sättigungsdruck des *flüssigen* Titan(IV)-chlorids+ mit in die Abbildung auf-

* Die Umsetzung von WO_2 mit $SOCl_2$ liefert $WOCl_4$; vgl. H. Hecht, G. Jander und H. Schlapmann[12].

** Sättigungsdrucke über WCl_6; vgl. J. A. A. Ketelaar, G. W. v. Oosterhout und P. B. Braun[13].

*** Nach W. Reinders und I. A. M. van Liempt[14] gilt $\log P_{WOCl_4\,(mm,\,fest)} = 10{,}83 - 4{,}00 \cdot 10^3/T$. Ferner gilt $\log P_{NbCl_5\,(mm,\,fest)} = 11{,}51 - 4{,}37 \cdot 10^3/T$. Gleichung auf Grund der Messungen von Opichtina und Fleischer sowie von Alexander und Fairbrother aufgestellt; vgl. H. Schäfer, L. Bayer und H. Lehmann[15].

Aus Messungen von K. M. Alexander und F. Fairbrother[16] erhält man für die Sublimation des $TaCl_5$ für eine mittlere Sublimationswärme von 23 kcal die Gleichung: $\log P_{TaCl_5\,(mm,\,fest)} = 12{,}88 - 5{,}03 \cdot 10^3/T$.

\+ $\log P_{TiCl_4\,(mm,\,flüss.} = 25{,}1289 - 2{,}9194 \cdot 10^3/T - 5{,}7877 \log T$ (H. Schäfer und F. Zeppernick[17]).

genommen. Man erkennt, daß der Trenneffekt — erwartungsgemäß — besser wird, wenn man die Temperatur bei der Verflüchtigung, und somit den vorgegebenen Druck, herabsetzt. Aber auch dann ist der Sättigungsdruck des $WOCl_4$ nicht soviel größer als der der Pentachloride, daß eine glatte Trennung zu erwarten wäre.

Komplizierter werden die Verhältnisse ferner dadurch, daß *Mischkristalle* auftreten. Die Chloride $NbCl_5$ und $TaCl_5$ sind auch im festen Zustand völlig miteinander mischbar[7]. Der Gesamtdruck $P_{NbCl5} + P_{TaCl5}$ über dieser Mischphase liegt zwischen den Drucken der reinen Komponenten.

Das *farblose* $TaCl_5$ bildet nach unseren Beobachtungen mit kleinen Mengen des feuerroten $WOCl_4$ rein gelbe Mischkristalle. Bei der Analyse des Pentoxyds, das aus einer gelben, homogen aussehenden $TaCl_5$-Fraktion gewonnen worden war, ergab sich ein WO_3-Gehalt von 0,3%.

Die in der Literatur vielfach zu findende Angabe, daß $TaCl_5$ *gelb* sei, ist sowohl durch kleine $WOCl_4$-Gehalte als auch durch $NbCl_5$-Gehalte[7] der betreffenden Präparate erklärbar.

Interessanterweise nimmt $TaCl_5$ auch geringe Mengen WCl_6 auf. Die Pentachloridkristalle werden dadurch homogen *blaßgelbbraun* gefärbt.

Orientierungsversuche zeigten, daß auch $NbCl_5$ kleine Mengen $WOCl_4$ und WCl_6 in das Gitter einbaut.

Diese Mischkristallbildung der Pentachloride mit $WOCl_4$ und WCl_6 bedeutet, daß zur Erreichung optimaler Trenneffekte eine Fraktionierung notwendig ist.

Wesentlich für die praktische Durchführung der Trennungen ist es, daß man die Chlorierung der Ausgangsoxyde so vornimmt, daß das Wolfram *vollständig als* $WOCl_4$ neben den Pentachloriden $NbCl_5$ und $TaCl_5$ vorliegt. Bei der Chlorierung mit $SOCl_2$ im Einschlußrohr ist dies leicht zu erreichen.

Nach Beobachtungen von Behne, Jander und Hecht[18], die mit eigenen Versuchsergebnissen übereinstimmen, setzt sich WCl_6 mit SO_2 zu $WOCl_4$ um. Behne, Jander und Hecht empfehlen diese Reaktion zur Darstellung von $WOCl_4$. Zum gleichen Endzustand kommt man nach unseren Versuchen durch die bequemer ausführbare Umsetzung von WO_3 mit $SOCl_2$ im Einschlußrohr bei 300° C.

Chloriert man mit CCl_4, so entsteht bei niedriger Temperatur (z. B. 250° C) ebenfalls $WOCl_4$. Die Reaktion bleibt aber nicht bei dieser Stufe stehen, sondern führt zu WCl_6. Man wendet daher CCl_4 an, wenn das Wolfram — wie im Abschnitt *A* — vollständig in WCl_6 übergeführt werden soll.

2. Sublimation von $WOCl_4$ neben $NbCl_5$ oder $TaCl_5$.

Ruff und Thomas[19] berichten, daß sie Tantal(V)-chlorid von kleinen Mengen des leichter flüchtigen Oxychlorids $WOCl_4$ durch Sublimation

($P = 1$—2 mm, $t = 120°$ C) befreien konnten. Die bei 120° C über den festen, reinen Bodenkörpern herrschenden Sättigungsdrucke betragen:

$$P_{WOCl_4} = 4{,}5 \text{ mm}$$
$$P_{NbCl_5} = 2{,}5 \text{ mm}$$
$$P_{TaCl_5} = 1{,}2 \text{ mm}$$

Hieraus folgt, daß bei der Verflüchtigung des Wolframs auch beachtliche $TaCl_5$- (oder $NbCl_5$-) Mengen mit absublimieren. Beim *präparativen* Arbeiten ist das zulässig. Eine *quantitative* Trennung würde aber eine vielfache Fraktionierung erfordern.

Bei eigenen Versuchen wurde bei 120° C im Ölpumpenvakuum sublimiert. Der Wolframgehalt von Niob- und Tantal(V)-oxydproben wurde durch den Trennungsgang von 3% auf 0,3% WO_3 herabgesetzt.

485 mg Nb_2O_5 + 15 mg WO_3 wurden mit 2 ml $SOCl_2$ bei 300° C im Einschlußrohr zu $NbCl_5$ + $WOCl_4$ umgesetzt. Nach dem Öffnen des Reaktionsrohres entfernte man zunächst den $SOCl_2$-Überschuß und das entstandene SO_2 an der Wasserstrahlpumpe. Danach wurden die Chloride im gleichen Rohr zunächst an der Ölpumpe ($P \sim 0{,}5$ mm) gemeinsam sublimiert (Temperatur im Al-Block 200° C). Die eigentliche Abtrennung des $WOCl_4$ erfolgte dann beim gleichen Druck bei 120° C. Dabei wurde $WOCl_4$ in roten Nadeln abgetrennt. Der Pentachloridrückstand wurde ins Oxyd verwandelt und analysiert. Das Oxyd enthielt noch 0,3% WO_3.

Ein ebensolcher Versuch mit 485 mg Ta_2O_5 + 15 mg WO_3 verlief nach der Chlorierung bei 300° C gleichartig. Nachdem die $WOCl_4$-Fraktion bei 120° C abgetrennt war, hatte der verbliebene $TaCl_5$-Rückstand wegen Mischkristallbildung mit $WOCl_4$ eine gelbe Farbe (wie $NbCl_5$!). Das daraus hergestellte Oxyd enthielt 0,3% WO_3.

3. Sublimation von $WOCl_4$ neben $NbOCl_3$.

Nähere Angaben über den Sublimationsdruck des Nioboxychlorids $NbOCl_3$ sind nicht vorhanden. Er ist aber jedenfalls bedeutend geringer als der des Niob(V)-chlorids. Kann man die Chlorierung der Oxyde so leiten, daß $WOCl_4$ und $NbOCl_3$ nebeneinander vorliegen, so ergibt sich wegen der sehr unterschiedlichen Flüchtigkeit dieser Oxychloride vielleicht eine neue Trennungsmöglichkeit. Eingehendere Versuche fehlen.

D. Schlußbemerkung.

Die Untersuchungen zur Abtrennung des Wolframs von Niob und Tantal, die mit Hilfe der beschriebenen, einfachen colorimetrischen Wolframbestimmungsmethode ausgeführt und in der vorliegenden Abhandlung oder in unseren früheren Veröffentlichungen mitgeteilt wurden, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Analysenmethoden. Die Abtrennung des Wolframs von Niob und Tantal gelingt gut, wenn die Erdsäuren als Natriumsalze gefällt werden. Die Auslaugung der Erdsäureniederschläge mit Ammoniak zur Entfernung des Wolframs ist als Analysenverfahren unbrauchbar.

Wolframfreie Niobpräparate wurden erhalten durch Herauslösen des Niobs aus Erdsäurefällungen mit Oxalsäure[3] und auch durch Fällung des Natriumniobats.

Wolframfreie Tantalpräparate erhielten wir bei der Einwirkung eines Reduktionsmittels — z. B. von metallischem Tantal — auf $TaCl_5$ bei 350 bis 400° C[1, 7]. Dabei gewinnt man ein farbloses Tantal(V)-chlorid, das weder Wolfram noch Niob in nachweisbarer Menge enthält. Ferner ist die Fällung von Natriumtantalat auch für präparative Ansätze empfehlenswert.

Die Sublimation der Chloride $WOCl_4$, $NbCl_5$ und $TaCl_5$ im Vakuum führt zu einer wesentlichen Herabsetzung des Wolframgehalts in der Pentachloridfraktion.

Literatur.

[1] Mitteilung X: Schäfer,, H. u. L. Grau: Z. anorg. allg. Chem., im Druck. — [2] Schäfer, H., u. Ch. Pietruck: Z. anorg. allg. Chem. **264**, 2 (1951). — [3] Schäfer, H., u. Ch. Pietruck: Z. anorg. allg. Chem. **264**, 106 (1951). — [4] Schäfer, H.: Z. Naturforsch. **3b**, 376 (1948). — [5] Schäfer, H., L. Bayer u. Ch. Pietruck: Z. anorg. allg. Chem. **266**, 140, 149 (1951). — [6] Namoradse, S. G., u. O. Je. Swjaginzew: Chem. Zbl. **1940**, I. 1158. — [7] Schäfer, H., u. Ch. Pietruck: Z. anorg. allg. Chem. **267**, 174 (1951). — [8] Chemiker-Fachausschuß des Metall u. Erz e.V., Analyse der Metalle, I. Schiedsverfahren, S. 317 (Berlin 1942). — F. P. u. W. D. Treadwell: Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie Bd. II, S. 253 (Leipzig 1930). — Berl-Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Bd. II, S. 1675 (Berlin 1932). — [9] Meyer, R. J., u. O. Hauser: Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren, S. 302, 304 (Stuttgart 1912). — [10] Schoeller, W. R., u. C. Jahn: Analyst (London) **52**, 504, 506 (1927); vgl. diese Z. **75**, 199 (1928). — [11] Treadwell, W. D.: Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse, S. 85 (Wien 1947). — [12] Hecht, H., G. Jander u. H. Schlapmann: Z. anorg. allg. Chem. **254**, 255 (1947). — [13] Ketelaar, J. A. A., G. W. van Oosterhout u. P. B. Braun: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **62**, 597 (1943). — [14] Reinders, W., u. I. A. M. van Liempt: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 997 (1931). — [15] Schäfer, H., L. Bayer u. H. Lehmann: Z. anorg. allg. Chem. **268**, 268 (1952). — [16] Alexander, K. M., u. F. Fairbrother: J. chem. Soc. (London) **1949**, S 223. — [17] Schafer, H., u. F. Zeppernick: Z. anorg. allg. Chem. **272**, 274 (1953). — [18] Behne, W., G. Jander u. H. Hecht: Z. anorg. allg. Chem. **269**, 249, 254, 259 (1952). — [19] Ruff, O., u. F. Thomas: Z. anorg. allg. Chem. **148**, 1, 4 (1925).

Prof. Dr. H. Schäfer, Münster (Westf.), Hindenburgplatz 55.

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck.

Die quantitative Trennung anorganischer Ionen durch Ionenaustausch an Alginsäure.

Von

Hermann Specker, Mathilde Kuchtner und Heinz Hartkamp.

(Eingegangen am 9. Oktober 1953.)

In unserer ersten Mitteilung über die analytische Verwendung der Alginsäure als Kationenaustauscher[1] berichteten wir über die Abtrennung des Eisen(III)-Ions von anderen Kationen. Die Versuche dieser Art setzten wir fort und erweiterten die Untersuchungen für eine breitere Anwendung dieses neuen Ionenaustauschers.

Im einzelnen richteten sich die Untersuchungen darauf, die bei der Sulfatbestimmung störenden Kationen zu entfernen, mehrfache Kationentrennungen durchzuführen und schließlich die Wirkungsweise des Alginaustauschers mit der des Lewatit S 100 zu vergleichen.

Sulfatbestimmung.

Die gravimetrische Sulfatbestimmung wird bekanntlich durch die Ionen Fe^{3+}, Bi^{3+}, Ca^{2+}, Cu^{2+} usw. gestört. Wir schickten eine gegebene Menge Sulfat mit Eisen(III)-Ionen oder Kupfer(II)-Ionen durch die Säule hindurch und bestimmten gravimetrisch das Sulfat-Ion im Eluat[2]. Nachgewaschen wurde je nach Säulen- und Korngröße mit 150—350 ml Wasser. Ein Teil der Versuchsergebnisse ist in Tab. 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1. *Bestimmung von Sulfat neben Eisen(III)- bzw. Cu(II)-Ionen.*

vorgelegt (mg)		gefunden (mg)	Fe^{3+}-Ionen	ausgewaschen mit	Trockengewicht der
SO_4^{--}	Fe^{3+}	SO_4^{--}	im Eluat	H_2O (ml)	Säulenfüllung (g)
176,0	50,0	176,0	nicht nachweisbar	150	3,5
176,0	80,0	175,8	„ „	150	3,5
171,0	100,0	170,7	„ „	250	10,0
75,0	50,0	74,9	„ „	150	3,5
75,0	200,0	74,3	„ „	350	10,0
	Cu^{2+}		Cu^{2+}-Ionen im Eluat		
151,0	100,0	150,8	nicht nachweisbar	350	10,0
100,0	100,0	99,4	„ „	300	10,0

Mehrfach-Trennungen.

Nach den erfolgreichen Versuchen, Eisen von zwei- und mehrwertigen Kationen zu trennen, versuchten wir, andere Stoffgemische mit nur zweiwertigen Kationen durch Ionenaustausch an Alginsäure zu zerlegen. Vorversuche ergaben eine sehr gute, quantitative Trennung der Cu^{II}-Ionen von Ni^{II}-, Mg^{II}-, Zn^{II}-, Co^{II}- und Mn^{II}-Ionen. Nach Festlegung der Versuchsbedingungen zur Trennung dieser Zweistoffgemische gingen wir zur Analyse von Dreistoffgemischen über. Bei den 3fach-Trennungen waren in allen Fällen Eisen(III)- und Kupfer(II)-Ionen vorhanden; der dritte Bestandteil war jeweils Magnesium, Nickel oder Zink. Es besteht nach unseren Ergebnissen kein Zweifel, daß auch noch andere Kationen sich auf diesem Wege von Fe^{III}- und Cu^{II}-Ionen trennen lassen. In Tab. 2 ist eine Auswahl der ausgeführten Analysen dargestellt.

Acidimetrische Gehaltsbestimmungen von Salzlösungen.

Die Anwendung von Ionenaustauschern zur acidimetrischen Bestimmung der Salzgehalte wäßriger Lösungen wurde mehrfach beschrieben[3].

Man geht bei solchen Bestimmungen stets von der H^+-Form des Austauschers aus und titriert die in Freiheit gesetzte Säure. Wir ermittelten auf diesem Wege Schwermetallgehalte von Salzlösungen, z. B. von Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} u. a. Die aus der Titration errechneten Werte stimmten bei

Tabelle 2. *Zweifach- und Dreifachtrennungen* (Cu^{2+}/Me^{2+} und $Fe^{3+}/Cu^{2+}/Me^{2+}$)

Trennung	vorgelegt mg		gefunden mg		Elution des Me^{2+}	Trock.-gewicht der Säulenfüllung
Cu^{2+}/Me^{2+}	Cu^{2+}	Me^{2+}	Cu^{2+}	Me^{2+}		
Cu^{2+}/Mg^{2+}	50,0	50,0	49,94	49,7	300 ml 0,01 n H_2SO_4	3 g
Cu^{2+}/Mg^{2+}	100,0	20,2	100,2	20,06	350 ml 0,01 n H_2SO_4	10 g
Cu^{2+}/Mg^{2+}	20,0	100,8	20,1	101,2	600 ml 0,01 n H_2SO_4	10 g
Cu^{2+}/Ni^{2+}	20,2	20,25	20,02	20,09	350 ml 0,01 n H_2SO_4	3 g
Cu^{2+}/Ni^{2+}	100,2	20,25	100,1	20,27	400 ml 0,01 n H_2SO_4	10 g
Cu^{2+}/Ni^{2+}	50,1	10,13	49,9	10,2	300 ml 0,01 n H_2SO_4	3 g
Cu^{2+}/Zn^{2+}	50,0	50,0	50,07	49,6	370 ml 0,01 n H_2SO_4	3 g
Cu^{2+}/Zn^{2+}	100,0	10,0	99,8	9,9	300 ml 0,01 n H_2SO_4	3 g
Cu^{2+}/Zn^{2+}	10,0	101,0	10,04	101,4	600 ml 0,01 n H_2SO_4	3 g
Cu^{2+}/Zn^{2+}	100,0	50,1	100,07	50,04	700 ml 0,01 n H_2SO_4	10 g

Trennung	vorgelegt mg			gefunden mg			Elution des	Me^{2+} Cu^{2+}	Trock.-gewicht der Säulenfüllung
$Fe^{3+}/Cu^{2+}/Me^{2+}$	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Me^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Me^{2+}			
$Fe^{3+}/Cu^{2+}/Ni^{2+}$	20,0	20,0	10,0	20,0	20,5	10,05	400 ml 0,01 n 300 ml 0,02 n	H_2SO_4 H_2SO_4	3 g
$Fe^{3+}/Cu^{2+}/Ni^{2+}$	20,0	20,0	20,0	20,04	20,04	20,1	150 ml 0,02 n 200 ml 0,04 n	H_2SO_4 H_2SO_4	3 g
$Fe^{3+}/Cu^{2+}/Ni^{2+}$	50,0	50,0	50,0	49,87	50,2	50,0	500 ml 0,0133 n 300 ml 0,04 n	H_2SO_4 H_2SO_4	10 g
$Fe^{3+}/Cu^{2+}/Mg^{2+}$	20,0	50,0	50,0	20,2	50,1	50,1	200 ml 0,01 n 350 ml 0,02 n	H_2SO_4 H_2SO_4	3 g
$Fe^{3+}/Cu^{2+}/Mg^{2+}$	50,0	20,0	20,0	50,0	19,4	20,02	150 ml 0,01 n 250 ml 0,02 n	H_2SO_4 H_2SO_4	3 g
$Fe^{3+}/Cu^{2+}/Mg^{2+}$	50,0	20,0	20,0	50,1	19,7	19,9	150 ml 0,01 n 250 ml 0,02 n	H_2SO_4 H_2SO_4	3 g

diesen Ionen genau mit den vorgelegten Mengen überein. Es erwies sich, daß die Gehalte an Alkali- bzw. Ammonium-Ionen mit dem Alginaustauscher nicht erfaßt werden können, im Gegensatz zu den bekannten Austauschern. Beispielsweise lieferte der Austausch von Eisenammoniumalaun an Lewatit S 100 eine Säuremenge, die dem gesamten Gehalt an Kationen — also $Fe^{3+} + (NH_4)^+$ — entspricht, beim Austausch an

Alginsäure wird aber nur eine dem Fe^{3+}-Gehalt der Ausgangslösung äquivalente Säuremenge frei. Das Ammonium erscheint quantitativ im Eluat. Ein kurze Zusammenfassung unserer Ergebnisse zeigt Tab. 3.

Tabelle 3.
Acidimetrische Bestimmungen von Schwermetallen (Indicator: Methylorange).

Gegeben MeX	vorgelegt mg Me	Verbrauch an 0,1 n-NaOH-Lösung ml	berechnet mg Me	Elution mit H_2O (ml)	Trock.-gewicht der Säulen-füllung
$CuSO_4$	Cu^{2+}: 100,0	31,45	99,98	200	3 g
$CuSO_4$	50,0	15,74	50,04	200	3 g
$CuSO_4$	200,0	62,90	199,9	350	10 g
$Pb(NO_3)_2$	Pb^{2+}: 100,0	9,65	99,96	150	3 g
$Pb(NO_3)_2$	250,0	24,10	249,6	300	10 g
$BaCl_2$	Ba^{2+}: 99,21	14,35	98,55	150	3 g
$BaCl_2$	247,97	36,10	247,93	350	10 g
$FeNH_4(SO_4)_2$	Fe^{3+}: 100,9	54,0	100,6	450	10 g
$FeNH_4(SO_4)_2$	100,9	53,9	100,3	450	10 g
$FeNH_4(SO_4)_2$	100,9	54,2	100,9	450	10 g
$FeNH_4(SO_4)_2$	100,9	53,7	100,0	450	10 g
	Austausch an Lewatit S 100				
$FeNH_4(SO_4)_2$	Fe^{3+}: 100,9	71,5	$Fe^{3+} + (NH_4)^+$: 132,1	400	10 g
$FeNH_4(SO_4)_2$	$Fe^{3+} + (NH_4)^+$: 133,5				

Experimentelles.

Die Arbeitsbedingungen sind im Einzelfall abhängig von der Art der abzutrennenden Ionen, von der Konzentration und dem p_H-Wert der Ausgangslösungen, von der Korngröße des Austauschers, von den Dimensionen der Säule, schließlich von der Belegungsdichte und der Durchlaufgeschwindigkeit. Man kann deshalb keine generelle Arbeitsvorschrift angeben. Es gelingt aber leicht, fast alle Bedingungen konstant zu halten. Man erhält dann völlig reproduzierbare Ergebnisse.

Wir benutzten bei einer kleinen Säule - Länge: 30 cm; Durchmesser: 0,8 cm — die Austauscher-Siebfraktion DIN 0,2. Das Trockengewicht der Säulenfüllung betrug etwa 3 g. Die entsprechenden Werte für die große Säule sind folgende. Länge: 42 cm; Durchmesser: 1,2 cm; Korngröße: Siebfraktion DIN 0,3; Trockengewicht der Füllung: etwa 10 g. Die Ausgangslösungen enthielten maximal 300 mg Kationen in 200 ml Wasser. Der p_H-Wert, der durch den Hydrolysengrad der vorgelegten Salze ziemlich festgelegt ist, genügte stets der Bedingung: $6{,}5_{(Me^{2+})} > p_H > 2_{(Fe^{3+})}$. Bei der Belegung der Säulen wählten wir die Durchlaufgeschwindigkeit 1—3 ml/min. Wir steigerten sie beim Eluieren der einzelnen Komponenten auf 4—6 ml/min. Wir benutzten zu unseren Versuchen Lösungen, deren Gehalte mit einer Genauigkeit von 0,2% eingestellt waren. In den meisten Fällen wurden die Gehalte in Parallelversuchen kontrolliert. Die Fehlerbreite der in den Tabellen angegebenen Werte ist zum Teil durch die systematischen Fehler bei der analytischen Bestimmung der abgetrennten Ionen bedingt.

Wir wählten folgende Bestimmungsformen:

Fe^{3+}	:	grav. Fe_2O_3
SO_4^{--}	:	grav. $BaSO_4$
H_2SO_4	:	titr. 0,1 n NaOH-Lösung
Cu^{2+}	:	titr. 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung
Mg^{2+}	$<$	20 mg: grav. $(Oxin)_2$ Mg
Mg^{2+}	$>$	20 mg: grav. $Mg_2P_2O_7$
Ni^{2+}	:	grav. Ni $(Diacetyldioxim)_2$
Zn^{2+}	$<$	10 mg: grav. $(Oxin)_2$ Zn
Zn^{2+}	$>$	10 mg: grav. $Zn_2P_2O_7$

Beginn und Ende der Elution der einzelnen Komponenten wurden durch geeignete Tüpfelreaktionen festgestellt. Die zuletzt auf der Säule bleibende Komponente wurde stets mit 2 n Säure eluiert. Danach wurde der Austauscher mit Wasser bis zum neutralen Ablauf des Eluats gewaschen und konnte dann aufs neue verwendet werden.

Diskussion der Ergebnisse.

Wie wir schon in unserer ersten Arbeit[1] mitteilten, ist der Alginaustauscher nicht beständig gegen Alkalien, weil die Alginate der Alkalien und auch des Magnesiums und des Ammoniums löslich bzw. stark quellbar sind. Dieser Nachteil läßt sich zunächst nur dadurch beheben, daß man in Gegenwart der oben genannten Ionen in saurer Lösung arbeitet. Allerdings soll im allgemeinen der p_H-Wert der Ausgangslösung nicht kleiner als 2 sein. Eisen(III)-Ionen werden zwar noch aus etwa 0,1 n Säuren quantitativ ausgetauscht; das trifft aber nicht zu für viele andere Ionen, insbesondere für die zweiwertigen Ionen der Übergangsmetalle — Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} — wie auch für Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} und UO_2^{2+}. Gerade hierauf beruht die hervorragende Trennbarkeit dieser Ionen von dreiwertigem Eisen. Jedoch ist es bei Mehrfachtrennungen unerläßlich, die schon bei der Beschreibung der Versuche genannte Bedingung $6{,}5 > p_H > 2$ einzuhalten. Unsere bisherigen Untersuchungen ließen qualitativ erkennen, daß die Trennungen sich bei Verwendung feinkörniger Austauscher (Siebfraktion DIN 0,2) schärfer durchführen lassen als bei Benutzung gröberer Körnungen (Siebfraktion DIN 0,3).

In weiteren, zunächst orientierenden Versuchen prüften wir das Verhalten des Alginaustauschers gegen komplex gebundene Ionen, z. B. Tartrato- und Citrato-Komplexe. Bei der Abtrennung von Eisen und Kupfer aus Lösungen, die überschüssige Citronensäure enthielten, kehrte sich die Reihenfolge beim Austausch um: Cu bleibt quantitativ auf der Säule, Eisen konnte leicht eluiert werden. Sicherlich lassen sich auch beim Alginaustauscher durch Anwendung von Komplexbildnern neue Trennungsmöglichkeiten erschließen. Die Entwicklung dieser Verfahren, die Aufstellung der Elutionskurven, die elektrometrische Überwachung des Eluats und die Reaktionen auf dem Austauscher sind zur Zeit Gegenstand unserer Untersuchungen.

Zusammenfassung.

1. Die Anwendung des neu entwickelten Alginaustauschers zur störungsfreien Bestimmung von Sulfat-Ionen wird beschrieben.

2. Mit Hilfe dieses Austauschers werden Trennungen von Zweistoff- und Dreistoffgemischen durchgeführt und mit Beispielen erläutert.

3. Die Salzgehalte wäßriger Lösungen werden nach vorangehendem Ionenaustausch acidimetrisch bestimmt.

4. Das Verhalten der Alginsäure gegen Alkali-Ionen wird mit dem von Lewatit S 100 verglichen.

Literatur.

[1] Specker, H., u. H. Hartkamp: Diese Z. **140**, 167 (1953). — [2] Specker, H., u. H. Hartkamp: Naturwissenschaften **40**, 410 (1953). — [3] Vgl. Sammelreferat: Diese Z. **133**, 203 ff (1951) und O. Samuelson: „Ion Exchangers in Analytical Chemistry". Stockholm, New York, 1952.

Privatdozent Dr. H. Specker, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186, Bau I.

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin.

Über die Analyse des Cyclohexanons.

Von

Angelo Castiglioni und Giacomo Bionda.

(Eingegangen am 14. November 1953.)

In einer vorhergehenden Mitteilung[1] hat sich einer von uns mit der gravimetrischen Bestimmung des Cyclohexanons beschäftigt, indem er als Reagens das Furfurol verwendete, das in alkalihaltiger Lösung das Cyclohexanon in Gestalt von 2,6-Difurfurylidencyclohexanon abscheidet. Die bei diesen Bestimmungen erzielten guten Resultate haben uns veranlaßt, die Versuche hinsichtlich der Möglichkeit einer Bestimmung des Cyclohexanons mittels anderer Aldehyde fortzusetzen.

D. Vorländer und K. Kuntze[2] erhielten bei ihren Untersuchungen über den Nachweis und die Bestimmung der cyclischen Ketone durch Aldehyde bei Verwendung von Benzaldehyd keine sehr befriedigenden Ergebnisse. Sie wiesen unter anderem auf die Möglichkeit der Verwendung von Anisaldehyd und von Zimtaldehyd hin.

Wir stellten Versuche mit diesen beiden Aldehyden an. Mit dem Anisaldehyd erhielten wir gute Resultate, dagegen kamen wir mit Zimtaldehyd nicht zu nennenswerten Ergebnissen.

Bei den folgenden Versuchen erwies sich der *Piperonylaldehyd* dem Furfurol gleichwertig. Die Resultate waren besser als die, ebenfalls guten, mit Anisaldehyd.

Die Kondensationsprodukte des Cyclohexanons mit Piperonylaldehyd und mit Anisaldehyd in alkalischem Mittel, nämlich das 2,6-Dipiperonylidencyclohexanon (Schmp. 189° C) und das 2,6-Dianisylidencyclohexanon (Schmp. 162° C), sind bereits von O. Wallach[3] dargestellt worden. In analytischer Hinsicht haben wir die Fällung in 50%iger wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart eines großen Aldehydüberschusses vorgenommen. Es werden etwa 7—8 Moleküle Aldehyd auf 1 Mol Cyclohexanon zugesetzt, gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1.

Tabelle 1.

Fällung mit					
Piperonylaldehyd			Anisaldehyd		
gegeben g	gefunden g	Fehler g	gegeben g	gefunden g	Fehler g
0,0887	0,0878	—0,0009	0,0887	0,0876	—0,0011
0,0889	0,0891	+0,0002	0,0938	0,0931	—0,0007
0,0938	0,0936	—0,0002	0,0941	0,0933	—0,0008
0,0945	0,0928	—0,0017	0,0958	0,0934	—0,0024
0,0968	0,0949	—0,0019	0,0961	0,0940	—0,0021
0,0987	0,0983	—0,0004	0,0974	0,0968	—0,0006

Einige der erzielten Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Man erkennt, wie schon angedeutet, daß die Ergebnisse mit Anisaldehyd gegenüber der Theorie im allgemeinen größere Abweichungen zeigen als die mit Piperonylaldehyd. Dies hängt mit den unterschiedlichen Löslichkeiten der beiden Kondensationsprodukte in 50%igem wäßrigem Alkohol zusammen. Für das 2,6-Dipiperonylidencyclohexanon beträgt die Löslichkeit bei 20° C etwa 0,007%, für das 2,6-Dianisylidencyclohexanon, ebenfalls bei 20° C, ungefähr 0,01%. (Die Löslichkeit des 2,6-Difurfurylidencyclohexanons[1] bei 20° C beträgt 0,006%.) Zur vollständigen Fällung des Kondensationsprodukts ist ein Abstehen von ungefähr 12 Std erforderlich.

Ausführung der Bestimmungen: Zu der Lösung von etwa 0,1 g Cyclohexanon in 5 ml 50%igem wäßrigem Alkohol fügten wir 10 ml einer 10%igen Aldehydlösung in 95%igem Alkohol, und 10 ml einer wäßrigen 10%igen Lösung von Natriumhydroxyd. Nach dem Schütteln ließen wir alles bei Raumtemperatur 12 Std abstehen. Danach wurde der Niederschlag gesammelt, mit etwa 100 ml Wasser gewaschen und bei 100° C getrocknet. Die Gewichtsverhältnisse zwischen dem Kondensationsprodukt und dem Cyclohexanon sind 3,6699 : 1 für das 2,6-Dipiperonylidencyclohexanon und 3,3866 : 1 für das 2,6-Dianisylidencyclohexanon.

Literatur.

[1] Castiglioni, A.: Atti Accademia delle Scienze di Torino 87, 18 (1953). — [2] Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2083 (1926). — [3] Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen 399 (1907), durch Chem. Zbl. 1908, I, 639.

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, piazza Arbarello 8, Turin (Italien).

Kurze Mitteilung.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Hüttenwerk Rheinhausen A.G., Rheinhausen.

Die Anwendung der partiellen Fällung und der ferromagnetischen Sedimentation auf die Aluminiumbestimmung in Stahl.

Von
H. Feucht und A. Zörner.

(Eingegangen am 23. Dezember 1953.)

Bei der Schnellbestimmung kleiner Aluminiumgehalte in Stählen ist die übliche Abtrennung des Eisens mit Natronlauge mit Analysenfehlern verbunden. Durch die Anwendung der partiellen Fällung mit Ammoniak war es möglich, den Aluminiumgehalt so weit anzureichern, daß die nachfolgende Trennung und photometrische Bestimmung des Aluminiums mit hoher Genauigkeit durchgeführt werden können.

Zur Abtrennung des an sich schlecht filtrierbaren Aluminiumoxydhydratniederschlages wurde ein Verfahren entwickelt, das gestattet, durch Mitfällen einer kleinen Menge von Eisenoxydulhydrat und ihr Überführen in magnetischen Zustand die Sedimentation und Abscheidung mit Hilfe eines Elektromagneten rasch durchzuführen.

Die ausführliche Beschreibung des Verfahrens erfolgt demnächst in den „Technischen Mitteilungen der Hüttenwerk Rheinhausen A.G.".

Dr. A. Zörner, Hüttenwerk Rheinhausen A.G., Rheinhausen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Spektralanalyse. Auf ein wichtiges Problem geht V. Gazzi[1] mit einer Untersuchung über *die „Linienanhebung" in der qualitativen Analyse* ein. Nach einer nicht ganz vollständigen Besprechung des Schrifttums (die einschlägigen deutschen Arbeiten fehlen), geht der Verf. auf die Tatsache ein, daß bei der Kombination gewisser Elemente deren spektrale Intensität erheblich verstärkt sein kann, während in anderen Kombinationen Linienabschwächungen beobachtet werden. Dieses Phänomen zeigt sich besonders deutlich bei Hilfselektroden aus Kohle oder Graphit. Hierzu werden einige Beispiele mitgeteilt. Für die Praxis ergibt sich die Notwendigkeit, diesen Effekt bei der Ausführung quantitativer spektrochemischer Analysen sorgfältig zu beachten.

[1] Spectrochim. Acta (London) 5, 42—51 (1952). Lab. Chim. Provinciale, Bologna (Italien).

Für die *Reinigung von Elektroden aus Spektralkohle* wird von E. Preuss[1] ein einfaches Gerät beschrieben, mit welchem ein Gleichstromlichtbogen von 15 bis 20 Amp eingestellt werden kann. Die zu reinigende Kohle wird als Anode geschaltet. Zwischen ihr und einer zweiten Kohleelektrode, die in einem Handgriff befestigt ist, wird ein Lichtbogen gezündet und dieser auf der Mantelfläche der Anode solange hin und her geführt, bis alle Verunreinigungen durch den heißen Anodenbrennfleck verdampft sind. Alkalien, sowie Fe, Co, Ni ließen sich restlos beseitigen, von V, Ba, Ca blieben nur unbedeutende Reste und nur W und Ta konnten nicht ausreichend entfernt werden. J. van Calker.

J. M. Naish und W. Ramsden[2] berichten über die Konstruktion eines für den Hilger-Littrow-Spektrographen bestimmten *photoelektrischen Adapters*. Dieser ist mit 2 beweglichen Multipliers vom Typ RCA 1P28 ausgerüstet. Die von den Multipliers gelieferten Photoströme werden in üblicher Weise als Momentanwerte durch Bestimmung des von ihnen an einem Arbeitswiderstand (50 Megohm) erzeugten Spannungsabfalls oder integrierend durch Bestimmung der Spannung, auf welche ein verlustloser Speicherkondensator (0,2 — 1 μF) während der Anfunkzeit aufgeladen wird, gemessen. Zu den Spannungsmessungen dient eine mit Elektrometertetroden ausgerüstete Röhrenbrücke, deren Empfindlichkeit in 3 Stufen zwischen 0,05 und 4 mm mV gewählt werden kann. Da die Brücke nur als Nullinstrument verwendet wird, gehen zeitliche Veränderungen der Röhrencharakteristik nicht in die Meßergebnisse ein. Als Besonderheiten der von den Verf. entwickelten Apparatur sind 1. der Zusammenbau der Spannungsteiler mit den Multipliers, welcher die Leitungsführung vereinfacht, jedoch den Raumbedarf erhöht, und 2. die bei Adaptern mit 2 beweglichen Zellen bisher noch nicht vorgesehene Möglichkeit integrierender Messungen anzusehen.

Die mit dem photoelektrischen Spektrometer erzielten analytischen Ergebnisse untersucht wurden Duraluminiumproben mit 0,42 — 1,50% Si; 0,23—0,58% Fe; 0,26—1,43% Cu; 0,51—0,93% Mn; 0,02—0,26% Zn; 0,025—0,250% Ni und 0,42—0,99% Mg auf Si-, Mn-, Ni- und Mg-Gehalt — waren entgegen den Erwartungen nicht günstiger als die spektrographisch ermittelten Werte; bei Bestimmung von mehr als 2 Elementen war der Zeitaufwand der spektrographischen Methode sogar geringer. Die Verf. betonen, daß sich der Zeitaufwand bei Anwendung der erforderlichen Anzahl von Kanälen (Austrittsspalt + Multiplier + Speicherkondensator) bedeutend verringern läßt und vermuten, daß auch die Meßgenauigkeit bei anderer Anregung zu verbessern ist. Die Verf. konnten mit ihrer einfachen Anordnung nicht die Leistung der besten kommerziellen photoelektrischen Spektrometer erreichen. Das Studium der Arbeit ist dennoch von außerordentlichem Wert, da in ihr eingehend über die verschiedenen Fehlerquellen der photoelektrischen Anordnungen sowie der Multipliers berichtet wird und viele meßtechnische Daten (Photoströme, Untergrund, Dunkelströme) mitgeteilt werden.

F. Burriel-Martí und S. Jiménez-Gómez[3] prüften die Eignung von CuO, $BaCO_3$, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Na_2H_2P_2O_7$ sowie NaCl als verdünnende Grundsubstanz für den *empfindlichen Nachweis von Ni, Co, Zn und Mo*. Die genauesten Meßwerte ergaben sich bei Verwendung von $BaCO_3$ bzw. NaCl als Grundsubstanz, die höchsten Nachweisempfindlichkeiten wurden für Ni bei $Na_2H_2P_2O_7$ und NaCl (3,1 bzw. 3,5 μg), für Co bei $Na_2H_2P_2O_7$ und $CaCO_3$ (3,1 bzw. 4,7 μg), für Zn bei $BaCO_3$ und

[1] Spectrochim. Acta (London) 5, 327—328 (1952). Optische Werke C. A. Steinheil Söhne, München.

[2] Spectrochim. Acta 5, 295—307 (1952). Brit. Non-Ferrous Metals Res. Assoc.

[3] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, 48, 783—792 (1952). Wissenschaftl. Fakultät, Univ. Madrid.

$Na_2H_2P_2O_7$ (23 bzw. 31 μg), für Mo bei NaCl und $BaCO_3$ (0,3 bzw. 2,3 μg) erreicht. Die zu prüfenden Mischungen wurden in die 3 mm tiefe und 1,5 mm weite Bohrung eines als Kathode dienenden Reinstkupferstäbchens von 2 mm Durchmesser eingefüllt und unter Verwendung einer 5 mm starken, konisch zugespitzten Anode aus dem gleichen Metall im Dauerbogen verdampft und angeregt. Zur Aufnahme dienten der Hilger-Spektrograph E 478 sowie ein Féry-Spektrograph der Firma Beaudoin, Paris. Die Spektren der zahlreichen Mischungen, denen jeweils Eisen als Leitelement vorgesetzt worden war, wurden mit Hilfe eines Hilger-Photometers H 451 ausgemessen und werden in Form von Eichkurven in der Arbeit wiedergegeben. Sie umfassen die Linienpaare: Ni 3492, 97 / Fe 3490,57 AE; Co 3453,51 / Fe 3427,12 AE; Zn 3345,00 / Fe 3427,12 AE sowie Mo 3132,60 / Fe 3047,60 AE.

Carmen Mayoral[1] untersuchte *Cu-Al-Zn-Legierungen* unter besonderer Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen der Intensität der Kupferlinien und dem Zinkgehalt der Proben. Verf. fand, daß Zinkgehalte bis zu 2,5% vernachlässigbar waren, wohingegen 10—20% Zn die Kupferlinien schwächten und Zn-Gehalte über 60% sie erheblich verstärkten. Zu den Messungen dienten Legierungen mit Gehalten zwischen 2 und 62% Cu, 4,2 und 97,8% Al und 1,5 bis 88,5% Zn. Zur Anregung fand ein andernorts beschriebener „oscillierender Resonanzfunke" — offenbar eine sehr funkenartige Entladung — Verwendung. Die Aufnahmen erfolgten mittels eines großen Hilger-Quarzspektrographen bei 30 μ Spaltbreite auf Ilford-Ordinary-Platten. Beobachtet und ausgemessen wurde die Cu-Linie 2545 AE. Die Versuchsergebnisse werden unter metallographisch-chemischem Gesichtspunkt diskutiert. Hierbei wird der intensitätssteigernde Einfluß von Zinkgehalten über 60% mit der Bildung von $CuAl_2$ erklärt. W. Schuhknecht.

Beim *Vergleich einiger einfacher kondensierter Funkenanordnungen bei der spektrographischen Analyse von Aluminium- und Magnesiumlegierungen und reinem Magnesium* kommen E. C. Mills und S. E. Hermon[2] zu dem Schluß, daß den verschiedenen Entladungsarten kein wesentlicher Einfluß auf die Reproduzierbarkeit spektrochemischer Analysen von Metallen vom genannten Typus zukommt. Sie vergleichen 5 verschiedene Anordnungen zur Erzeugung kondensierter Funken und betrachten die durchschnittliche prozentuale Abweichung für jedes Element bei den einzelnen Apparaturen. Dabei zeigt sich bei einem Hilgerschen ungesteuerten Funken die beste Reproduzierbarkeit, die allerdings der der anderen Geräte (Feussner, gesteuert und ungesteuert, Hilger, type with „tandem gap" und B.N.F. General Purpose Unit) nur wenig überlegen ist. Hinsichtlich der Nachweisempfindlichkeit in Magnesium übertrifft die B.N.F. General Purpose Unit die anderen Anordnungen, einschließlich eines Gleichstromdauerbogens, bei dem die Untergrundschwärzung zu groß wird.

P. Cornand, M. van Doorselaer und J. Gillis[3] behandeln *die spektrographische Bestimmung kleiner Gehalte von Wismut in Blei unter Verwendung brikettierter Oxydproben*. Das Verfahren ist deshalb besonders günstig, weil sich aus solchen Oxydpulvern leichter Standardproben herstellen lassen, als bei Verwendung von Metallen. Die Pulver werden im Verhältnis 1:3 mit spektralreinem Graphit gemischt und zu Tabletten gepreßt. Um einen guten Kontakt mit dem Elektrodenhalter zu gewährleisten, werden die Tabletten in der hydraulischen Presse auf Messigscheiben aufgepreßt, in die vorher ein vertiefter Ring eingedreht wurde.

[1] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **48**, 775—782 (1952). Facultad de Ciencias, Univ. Madrid.

[2] Metallurgia (Manchester) **46**, 213—215 (1952). High Duty Alloys, Ltd., Slough (England).

[3] Spectrochim. Acta (London) **5**, 319—321 (1952). Univ. Gent (Belgien).

Diese Tabletten dienen als untere Elektrode, während als obere Elektrode ein Graphitstift verwendet wird (Abbildung im Original). Die Anregung erfolgt im Gleichstromdauerbogen mit 5 Amp. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise über Eichkurven, bei Wismutgehalten im Blei bis zu 1%. Das Verfahren eignet sich auch zur Bi-Bestimmung in Bleisalzen, die in Oxyde umgewandelt werden können. Der relative Fehler liegt in der Größenordnung von etwa 5%.

In einer interessanten Arbeit behandelt M. S. Rosetta[1] *die spektrochemische Bestimmung von Silicium in Gußeisen*. Dabei ergeben sich erhebliche Abweichungen von den chemisch ermittelten Gehalten, die im Zusammenhang stehen einerseits mit dem Durchmesser der gußeisernen Elektroden und andererseits mit der Korngröße des Materials. Anhand zahlreicher metallographischer Schliffbilder wird die Änderung der Mikrostruktur gezeigt, wodurch die starken Unterschiede bei den Analysenergebnissen der Elektroden verschiedenen Durchmessers erklärt werden. Aus den Beobachtungen ergeben sich Folgerungen für die richtige Probenahme und die Herstellung homogener Analysenelektroden.

Im engen Zusammenhang mit dieser Untersuchung stehen *Beobachtungen über die spektrographische Analyse von Gußeisen* von R. Berta und A. Palisca[2]. Die Verf. haben Schwierigkeiten bei der Reproduzierbarkeit der Funkenentladungen, je nachdem ob sie Gußeisen untersuchen, welches beim Bruch weißes oder graues Korn zeigt. Dementsprechend ergeben sich Fehler bei der Siliciumbestimmung, wenn beide Sorten von Gußeisen unter Zugrundelegung ein und derselben Eichkurve analysiert werden. Je nach der Art der Gewinnung von Eich- und Analysenelektroden beim Guß und der thermischen Vorbehandlung im Tammann-Ofen erhält man unterschiedliche Ergebnisse. Für die Betriebsanalyse von Gußeisen ergeben sich die besten Resultate mit Stäbchenelektroden und nicht mit Scheiben- und Gegenelektrode. Bei wiederholten Analysen beobachtet man gegenüber der chemischen Analyse Abweichungen von weniger als 2% für Si und Mn und etwa 5% für Cu, Mo und andere Elemente.

C. Rossi und R. Intonti[3] berichten über die Ergebnisse einer Gemeinschaftsarbeit von 18 Laboratorien *über die Vereinheitlichung der spektrographischen Analyse niedrig legierter Stähle*. Die spektrochemische Ausrüstung besteht in einem Feussnerschen Funkenerzeuger, Type II, einem Zeiss-Spektrographen QU 24 und einem Zeissschen Spektrallinienphotometer. Abweichend von der Zeissschen Arbeitsvorschrift Nr. 4 werden Stahlelektroden mit ebener Oberfläche und zylindrische Aluminiumstifte von 3,5 mm Durchmesser als Gegenelektroden verwendet. Mit Hilfe von Testproben ausreichender Homogenität und Stufenkeil werden Eichkurven für die Bestimmung von Ni, Mn, Cr und Si aufgestellt und folgende Linienpaare zur Auswertung verwendet: Fe I 3399,3 / Ni I 3414,8; Fe II 2926,6 / Mn 2939,3; Fe I 2689,2 / Cr II 2677,16 und Fe I 2518,1 / Si I 2516,1. Die prinzipiellen Fehlerquellen werden diskutiert. Zwischen den Laboratorien ergaben sich Abweichungen von 3% für Mn und Cr und von 5% für Ni und Si. Besonderer Wert wird auf die Reproduzierbarkeit des photographischen Arbeitsganges gelegt, bei dem kontrastreiche Entwicklung empfohlen wird.

Die Anwendung der spektrochemischen Analyse mit direkter Ablesung mit Hilfe des Quantometers zur Produktionskontrolle von Edelstählen behandeln L. Benussi und

[1] Spectrochim. Acta (London) **5**, 77—86 (1952). Fiat, Stab. Grandi Mot., Lab. Chimico, Turin (Italien).

[2] Spectrochim. Acta (London) **5**, 87—96 (1952). Fiat Turin (Italien).

[3] Spectrochim. Acta (London) **5**, 147—157 (1952). Centro Richerche Spettrochimiche dell A.I.M.

A. Carolt[1]. Die Edelstähle werden je nach ihrer Zusammensetzung in Klassen eingeteilt und die Wahl der Spektrallinien und der Nachweiskanäle mit dem Quantometer diskutiert. Bedeutungsvoll ist die Herstellung geeigneter Standardproben, deren konstanter Eisengehalt besonders wichtig ist. Es wird auf die Kalibrierung und ihren Einfluß auf die Einheitlichkeit der Ergebnisse eingegangen. Als Fehlerquellen ergeben sich spektrale Ursachen, Faktoren, die vom Quantometer und der Registrierung abhängen, mangelhafte Homogenität und Struktureinflüsse der Standardproben, Instabilität der Kalibrierung, Temperatureinflüsse und anderes. Voruntersuchungen betreffen die Festlegung geeigneter Entladungsbedingungen hinsichtlich der Konzentrationsstreuung der Elemente, der erforderlichen Genauigkeit und der metallurgischen Vorbehandlung, sowie die Vorfunkzeit. Für alle Elemente dient Eisen mit der Linie 2338,0 Å als Bezugselement. Es werden bestimmt: Si mit der Linie 2516,1 zwischen 0,1 -0,6%, Mn mit der Linie 2933,0 zwischen 0,0—1,0%, Cr mit der Linie 2677,2 zwischen 0,0—2,0%, Ni mit der Linie 2316,0 zwischen 0,0—5,0% und Mo mit der Linie 2816,2 zwischen 0,0—1,0%. Für einzelne Stahltypen haben lange Vergleichsserien zwischen spektraler und chemischer Analyse Korrektionsfaktoren für jedes Element ergeben. Die Bedeutung der quantometrischen Schnellanalyse für das Stahlwerk wird besonders hervorgehoben.

Die Bestimmung von in Schmiermaterialien gelösten Metallen durch spektrographische Methoden und die einschlägigen Fehlerquellen behandeln A. J. Ham, J. Noar und J. G. Reynolds[2]. Ausgehend von den bekannten Verfahren von L. E. Calkins und M. M. White sowie von A. G. Gassmann und W. R. O'Neill[3], J. P. Pagliassotti und F. W. Porsche[4] und anderen Autoren entwickeln die Verf. eine Methode, bei der Graphitstäbe mit dem zu untersuchenden Öl getränkt werden. Um sie genügend porös zu machen, wird ein Gleichstromdauerbogen eine zeitlang gegen die Graphitstäbe gebrannt. Zur Anregung dient eine kombinierte Funkenentladung (Hilger). Die Auswertung erfolgt über Bezugselemente, die gelegentlich auch durch eine CH-Bande bei 3143 Å ersetzt werden. Folgende Elemente werden bestimmt: P, Zn, Ca, Pb, Ba, Cu und Fe. Die mittlere Abweichung der spektrochemischen Ergebnisse von den chemischen Analysenwerten beträgt 5%.

Das gleiche Problem behandeln J. E. Barney II und W. A. Kimball[5] mit einer *Untersuchung über die Bestimmung von Eisen im gebrauchten Schmieröl*. Zur Anregung dient ein Gleichstrombogen zwischen Graphitelektroden. In eine Bohrung der unteren Elektrode wird eine definierte Menge des zu analysierenden Öls gebracht. Zum Ausgleich des schwankenden Phosphorgehaltes des Analysenmaterials wird auf der unteren Elektrode vorher ein Tropfen einer organischen Phosphorverbindung eingedampft und nun das gesamte Öl bis zum Veraschen erhitzt. Als Bezugselement kann dem Öl 0,8% Kobalt als Naphthenat zugesetzt werden. Die Eisenbestimmung erfolgt dann auf Grund von Eichkurven, die mit Standardproben aus reinem Öl mit bekannten Eisenmengen und 0,8% Kobalt aufgestellt wurden. Die Auswertung erfolgt mit dem Linienpaar Fe 2488,15 Å, Co 2407,3 Å. Die Fehlergrenze liegt bei etwa 10%.

---

[1] Spektrochim. Acta (London) **5**, 97—113 (1952). Nazionale „Cogne" S.p.A. Laboratorio Chimico.

[2] Analyst (London) **77**, 766—773 (1952). „Shell" Refining and Marketing Co., Ltd., Thornton-Le-Moors, Chester (England).

[3] Vgl. diese Z. **132**, 118 (1951).

[4] Vgl. diese Z. **136**, 351 (1952); **137**, 360, 361 (1952/53).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1548—1550 (1952). Standard Oil Co. (Indiana), Whiting, Ind. (USA).

Im Rahmen einer Arbeit über die *Anwendung der Emissionspektrographie für pharmazeutische Analysen* behandeln L. Brealey, D. C. Garrat und K. A. Proctor[1] die *flammenphotometrische Lösungsanalyse zur Alkalibestimmung*. Dabei werden die verschiedenen Fehlerquellen besprochen und die gegenseitigen Beeinflussungsmöglichkeiten der Analysenbestandteile untersucht. Diese können durch geeignete Verdünnung der Analysenflüssigkeit vor der Zerstäubung klein gehalten werden. Im zweiten Teil der Arbeit gehen die Verf. auf das bekannte Verfahren von C. Feldman[2] ein, bei dem die zu analysierende Lösung in ein poröses, unten verschlossenes Graphitröhrchen eingefüllt wird, welches als obere Elektrode in der Funkenstrecke dient[3]. Die Lösung sickert dann durch die Graphitwandung hindurch und gelangt so in die Funkenstrecke, in der ein massives Graphitstäbchen als untere Elektrode dient. Das Verfahren wird empfohlen. J. van Calker.

Flammenphotometrie. J. A. Smit[4] bespricht *den prinzipiellen Aufbau sowie die Arbeitsweise von Flammenphotometern und Flammenspektrophotometern*, um sich anschließend der Frage des chemischen Gleichgewichts in der Flamme zuzuwenden. Die in Tabellenform wiedergegebenen Daten zeigen, daß die Zahl der angeregten Teilchen mit der Temperatur stark ansteigt. Sie unterstreichen die Bedeutung heißer Flammen für den empfindlichen Nachweis schwerer anregbarer Atomarten.

C. T. J. Alkemade[5] gibt einen Überblick über den *Zusammenhang zwischen der Form der Flamme einerseits und Verbrennungs- und Ausströmungsgeschwindigkeit des Brenngasgemisches andererseits*, ferner über die in der Flamme stattfindenden chemischen und physikalischen Prozesse unter besonderer Berücksichtigung der Selbstabsorption sowie über die Eignung verschiedener Brenngase. Hieran schließt sich eine Erörterung technischer Ausführungsformen von Brennern, der Arbeitsweise und der Konstruktion von Zerstäubern, bei denen zwischen „Verdampfungszerstäubern" und „mechanischen Zerstäubern" unterschieden wird. Die Arbeit ist wegen ihrer systematischen Behandlung der Vorgänge in der Flamme lesenswert.

J. A. Smit[6] berichtet über die verschiedenen *Einrichtungen zur Zerlegung und Intensitätsmessung von Strahlungen* unter besonderer Berücksichtigung der Flammenphotometrie. Von den Apparaturen der spektralen Zerlegung werden Prismenmonochromatoren, Farbglas- und Gelatinefilter sowie Interferenzfilter besprochen und hinsichtlich ihrer Eignung für bestimmte Aufgaben untersucht. Bei Behandlung der Intensitätsmessung finden neben der verbreiteten Sperrlichtphotozelle auch die Alkalizellen und Multipliers Berücksichtigung. Der Verf. schließt mit einer kurzen Erörterung des Zusammenhangs zwischen gemessener Intensität und gesuchter Konzentration und betont die Notwendigkeit einer empirischen Eichung.

T. Strengers und E. A. M. Klinkenbergh[7] berichten über die beim Arbeiten mit einem Beckman-Flammenphotometer älterer Bauart beobachteten Schwierigkeiten. Sie erwähnen hierbei, 1. daß Zerstäuber mit mehr als 0,5 ml Flüssigkeitsverbrauch je Minute eine Unruhe der Flammen bewirken, 2. daß Verstopfungen der Zerstäubercapillare, sowie 3. daß Störungen durch zu hohe oder zu niedrige Temperatur der beheizten Expansionskammer auftreten. In dem ersten Falle kommt es

[1] J. Pharmacy Pharmacol. 4, 717—729 (1952). Standards Dept., Boots Pure Drug Co., Ltd.

[2] Analyt. Chemistry 21, 1041 (1949); vgl. diese Z. 132, 118 (1951).

[3] Vgl. auch das vorhergehende Referat.

[4] Chem. Weekbl. 48, 697—699 (1952) [Holländisch].

[5] Chem. Weekbl. 48, 699—703 (1952) [Holländisch].

[6] Chem. Weekbl. 48, 703—705 (1952) [Holländisch].

[7] Chem. Weekbl. 48, 705—708 (1952) [Holländisch].

zu Abscheidungen im Brenner, im letzten zu Abscheidungen in der Expansionskammer. — Die Verf. konnten die unter 1. und 3. genannten Nachteile durch Benutzung eines Zerstäubers mit kleinem Flüssigkeitsverbrauch bzw. durch Regelung der Heizung der Expansionskammer im wesentlichen beheben. Den Schluß der Arbeit bildet die Gegenüberstellung der Ergebnisse des chemisch und flammenphotometrisch ermittelten Natriumgehalts von *Harnproben*; die Übereinstimmung der zusammengehörigen Werte ist im allgemeinen befriedigend.

A. F. Willebrands jr.[1] beschreibt *ein selbst zusammengestelltes Flammenphotometer*. Es besteht aus einem aus Pyrexglas gefertigten Zerstäuberbrenner, den Filtern für die Na- bzw. K-Bestimmung sowie dem aus Sperrschicht- bzw. gasgefüllter Cäsiumzelle und Galvanometer gebildeten Meßkreis und unterscheidet sich lediglich durch die geringe Selektivität der verwendeten Filter von bekannten Anordnungen. Der Verf. hat das Gerät zur Bestimmung von Natrium in *Seren* bzw. von Natrium und Kalium in *Harn* benutzt und berichtet über die hierbei gewonnenen Erfahrungen.

Nach V. Leppänen, F.-E. Krusius und T. Mettinen[2] eignet sich weder ein früher von ihnen entwickeltes Flammenphotometer, das mit 2 Photozellen nach der Methode des inneren Standards arbeitete, noch das mit nur einer Photozelle ausgerüstete Flammenphotometer von Riehm-Lange zur Natrium- und Kaliumbestimmung in biologischen Flüssigkeiten z. B. Seren. Die Verf. konstruierten aus diesem Grund ein neues 2-Zellenflammenphotometer. Bei diesem Gerät wurden die Sperrschichtzellen durch Vakuumphotozellen ersetzt, deren Photoströme nach Verstärkung mit Hilfe eines Spezialverstärkers gemessen werden. Aufbau und Handhabung dieses Instruments, das bisher voll befriedigt hat, sollen trotz Einfügung des Verstärkers einfach und betriebssicher sein.

R. Herrmann und H. Schellhorn[3] diskutieren über die Möglichkeit einer *Verringerung des Flüssigkeitsbedarfs bei flammenphotometrischen Untersuchungen*. Sie schlagen vor, die in der Medizin interessierenden Elemente Natrium, Kalium und Calcium mit Hilfe mehrerer Strahlungsempfänger und Galvanometer — also mit erheblichem Mehraufwand — gleichzeitig zu bestimmen. Sie berichten ferner über ihre Versuche, einen Zerstäuber besonders hohen Wirkungsgrades zu konstruieren. Dieser unterscheidet sich vom Lundegardh-Zerstäuber insofern, als bei ihm die Druckluft durch den Ringspalt, die Lösung jedoch durch eine zentral angeordnete Capillare strömt. Nach Messungen der Verf. soll der Wirkungsgrad des neuen Zerstäubers etwa eine Zehnerpotenz über dem der landesüblichen Geräte liegen.

C. A. Dubbs[4] berichtet über die *Erhöhung der Empfindlichkeit des* Perkin-Elmer-*Flammenphotometers* durch Austausch des Perkin-Elmer-Zerstäubers gegen einen Beckman-Zerstäuber mit geheizter Zerstäuberkammer. In dieser werden die mit Hilfe eines Luftstroms hergestellten Flüssigkeitströpfchen durch spontanes Verdampfen des Wassers nochmals zerkleinert, so daß eine besonders große Anzahl feinster Teilchen entsteht. Der Verf. hat die Wirksamkeit beider Zerstäubertypen verglichen und kommt zu der Feststellung, daß die Konzentrationsempfindlichkeit des Flammenphotometers durch Verwendung der geheizten Zerstäuberkammer auf das 2—10fache erhöht werden kann. Auch soll im letzten Falle sowohl die Ausnutzung der Probelösung als auch die Reproduzierbarkeit der Messungen günstiger sein.

[1] Chem. Weekbl. **48**, 708—710 (1952) [Holländisch].

[2] Scand. J. Clin. Laborat. Investig. **4**, 320 (1952).

[3] Z. angew. Physik **4**, 208—210 (1952). Justus Liebig-Hochschule, Gießen.

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1654—1656 (1952). Veterans Administr. Center, Los Angeles, Cal. (USA).

R. Herrmann und R. Baumann[1] beschreiben eine für die Analyse geringster *Serum*mengen (0.05 ml) entwickelte Anordnung. Bei dieser wird der Serumbedarf durch gleichzeitige Messung der Elemente Na, K, Ca und Lithium — als Leitelement — durch Erhöhung der Absolutempfindlichkeit des Meßgeräts — Ersatz der Selenelemente durch Multipliers — sowie durch Verwendung eines Spezialzerstäubers gesenkt. Das Bestreben der Verf., den an sich geringen Materialbedarf der Flammenphotometrie noch weiter zu senken und hierfür einen beträchtlichen Materialaufwand sowie eine erhöhte Störanfälligkeit des Verfahrens in Kauf zu nehmen, erklärt sich aus der Notwendigkeit serologischer Untersuchungen mit kleinen Versuchstieren.

A. Mehlich und R. J. Monroe[2] berichten über die Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung der *flammenphotometrischen Kaliumbestimmung* in Lösungen, die in ihrer Zusammensetzung Bodenauszügen entsprechen, sowie in natürlichen Bodenauszügen. An der Untersuchung waren neun verschiedene Laboratorien beteiligt. Sechs dieser Laboratorien benutzten das Perkin-Elmer-Spektrophotometer 52A, eines das Perkin-Elmer-Spektrophotometer 18, ein weiteres ein Beckman-Spektrophotometer sowie eines das Universalphotometer. Das Ziel der Untersuchung war eine Gegenüberstellung der mit verschiedenen Instrumenten, von verschiedenen Analytikern und in verschiedenen Laboratorien erzielten Ergebnisse bzw. deren Abweichung vom Sollwert. Auch die Frage einer zeitlichen Verschiebung der Meßwerte bei Benutzung des gleichen Instruments sollte hierbei geprüft werden. Die Versuche bestätigten die Brauchbarkeit der Flammenphotometrie für die Bestimmung von Kalium in Bodenauszügen sowie ihre Überlegenheit gegenüber den zeitraubenden chemischen Methoden. Sie stehen damit in Einklang mit den Ergebnissen einer vor etwa 12 Jahren von deutschen landwirtschaftlichen Versuchsstationen durchgeführten Vergleichsuntersuchung.

Betty R. Johnston, C. W. Duncan, K. Lawton und E. J. Benne[3] prüften die Eignung *der Flammenphotometrie für die Bestimmung des Kaliumgehalts pflanzlicher Materialien.* Sie verwandten ein Perkin-Elmer-Modell 52A-Flammenphotometer und untersuchten durch nasse Mineralisierung von Sellerie-, Getreide-, Heu-, Hafer- und Sojabohnenproben hergestellte Lösungen sowohl durch direkte Messung als auch nach der „Methode des inneren Standards". Die Ergebnisse stimmten ausreichend mit den nach der Platinchloridmethode erzielten Werten überein. Die Veröffentlichung, welche experimentell keine Besonderheiten bietet, bestätigt erneut die bekannten Vorzüge der Flammenphotometrie bei derartigen Untersuchungen[4].

R. Herrmann[5] beschreibt eine flammenphotometrische Anordnung, welche zwecks *gleichzeitiger Bestimmung von Kalium, Natrium und Calcium in Serum* mit 3 Photozellen und 3 Galvanometern ausgerüstet ist. Anschließend an die Schilderung der einzelnen Komponenten der Apparatur wie Brenner, Zerstäuber, Filter und Photozellen werden die Linienauswahl, die gegenseitige Beeinflussung verschiedener Elemente, Sättigungserscheinungen, Verdünnungsfehler sowie Einfluß

[1] Z. ges. exp. Med. **119**, 487—489 (1952). Justus Liebig-Hochschule, Gießen.

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 588—596 (1952). North Carolina Agric. Exper. Station, Raleigh, N.C. (USA).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 813—816 (1952). Michigan Agric. Exper. Station, East Lansing Mich. (USA).

[4] Vgl. u. a.: W. Lehmann, Flammenphotometrische Kaliumbestimmung nach Schuhknecht im Vergleich zur gewichtsanalytischen Bestimmung in Pflanzenaschen, Futter- und Düngemitteln. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **55**, 766 (1938).

[5] Z. ges. exp. Med. **118**, 187—198 (1952). Justus Liebig-Hochschule, Gießen.

der Zähigkeit der Probelösungen diskutiert. Den Abschluß der Arbeit bildet eine Vorschrift zur Vorbereitung des Serums sowie Angaben über die hierbei möglichen Fehlerquellen.

H. J. Peters[1] benutzte ein Lange-Flammenphotometer einfacher Konstruktion zur *Bestimmung des Natrium- und Kaliumgehaltes von Serum*. Er verdünnte für die Kaliumbestimmung das Serum auf das 25fache, für die Natriumbestimmung auf das 250fache, mußte jedoch wegen dieser starken Verdünnung die Empfindlichkeit der Anordnung durch Umbau des Zerstäubers, Vergrößern des Brennerkopfs sowie Anbringen eines zusätzlichen Spiegels erhöhen. Der Verf. konnte die gegenseitige Beeinflussung von Natrium und Kalium durch entsprechende Zusammensetzung der Eichlösungen eliminieren, klagt jedoch über das Absinken des Photostroms bei längerer Belichtung der Sperrschichtzelle. W. Schuhknecht.

Mit verschiedenen Fehlermöglichkeiten bei der *flammenphotometrischen Bestimmung des Calciums im Blutserum* beschäftigt sich H. J. Hübener[2]. Obwohl zur Ca-Bestimmung bei höherer Temperatur als zur Alkalibestimmung gearbeitet wird, werden doch vorwiegend Molekülspektren erhalten. Es kommt darauf an, ob neben dem Anion Cl^- noch nennenswerte Mengen anderer Anionen im Serum vorhanden sind, die vielleicht stören. Es zeigte sich aber, daß die außer Cl^- (79%) und dem harmlosen HCO_3^- (19%) in ganzen zu rund 2% vorkommenden Carbonat-, Sulfat-, Nitrat- und sekundären Phosphat-Ionen, die an sich die Meßergebnisse drükken, wegen ihrer geringen Menge ohne Einfluß bleiben. Von den Kationen übt das gegen Ca^{++} in rund 30mal so hoher Ionenkonzentration vorliegende Natrium eine sehr deutliche Wirkung aus, die aber rechnerisch leicht eliminiert werden kann. Überraschenderweise schwächen auch bei der hohen Temperatur der Flamme noch organische Komplexbildner (als Modellsubstanzen wurden Glykokoll, Citronensäure und Trilon A und B verwendet) die Emission des Calciums, was angesichts des hohen Eiweißgehaltes des Serums zu beachten ist. — Verf. gibt eine große Anzahl von praktischen Winken zur Durchführung der Ca- und Na-Bestimmung. — Die Ergebnisse der flammenphotometrischen und der chemischen Ca-Bestimmung weichen um nicht mehr als ± 5% voneinander ab. F. Neumann.

Ionenaustausch. Eine *Bibliographie über die analytischen Anwendungen von Ionenaustauschharzen* hat G. H. Osborn[3] mit über 900 Zitaten, alphabetisch geordnet nach Stichworten von Acetaten bis Zirkonium, mit einem Anhang über theoretische Arbeiten, zusammengestellt. Die sehr große Bedeutung der eleganten und nicht genug zu empfehlenden analytischen Verfahren mit Hilfe der Ionenaustauschharze wird aus dieser umfangreichen und sehr verdienstvollen Zusammenstellung äußerst sinnfällig.

Die Trennung des Rheniums von Molybdän durch Ionenaustausch führen S. A. Fisher und V. W. Meloche[4] dadurch aus, daß sie eine Lösung, die Perrhenat und Molybdat neben 10% NaOH enthält, durch eine Schicht des Anionenaustauschers Amberlite IRA 400 in der OH^--Form laufen lassen. Das Molybdän befindet sich zu 100 ± 0,5% im Durchlauf, während das Perrhenat vom Austauscher gebunden wird. Nach dem Auswaschen der Schicht mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure wird das Perrhenat mit 7—8 n Salzsäure zu 99 ± 3% eluiert. Es werden 10 g getrockneter Austauscher in einer 25 cm hohen Schicht verwendet. Die Durchlauf-

[1] Chem. Weekbl. **48**, 710—711 (1952) [Holländisch].

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **289**, 188—201 (1952). Univ. Frankfurt/M.

[3] Analyst (London) **78**, 221—252 (1953). Cherry Tree Cottage, Merley Ways, Merley, Poole, Dorset (England).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1100—1106 (1952). Univ. Madison, Wisc. (USA).

geschwindigkeit beträgt 2 ml min. Zur Anwendung kommen etwa 1,5 g Mo als MoO_3 und 0,4—700 mg Re als $KReO_4$. Um etwa 40 mg Re herauszulösen, sind etwa 700 ml 7 n Salzsäure erforderlich. Um Rhenium in Molybdänglanzkonzentraten zu bestimmen, müßte eine Säule in Mikrodimensionen angewendet werden. Eine solche Säule hielte die kleinen Mengen Rhenium, die in solchen Proben anwesend sind, mit Sicherheit zurück, und in den salzsauren Elutionslösungen kann das Rhenium unmittelbar mit Hilfe von Thiocyanat oder von α-Furildioxim colorimetrisch ermittelt werden.

Zur quantitativen Bestimmung von Narcotica durch Ionenaustausch benutzen L. Levi und Ch. G. Farmilo[1] den Anionenaustauscher Amberlite IR 4 B in der OH-Form. Sie untersuchen *Codeinphosphat, Morphinsulfat, Methorphinanhydrobromid* und *die Hydrochloride von Methadon, Phenadoxon, α-Prodin, Cocain, Pethidin, Diamorphin, Dilaudid, Morphin* und *Papaverin*. Als Lösungsmittel wird vorzugsweise Methanol, zum Teil im Gemisch mit Äther oder Chloroform, bisweilen Äthanol benutzt. Die Bestimmung der freien Alkaloide erfolgt potentiometrisch mit 0,05 n Salzsäure. Die Übereinstimmung mit Ergebnissen nach Vorschriften von Pharmakopöen ist befriedigend[2].

Die Abtrennung des Morphins von Codein führen E. W. Grant und W. W. Hilty[3] dadurch aus, daß von einem stark basischen Anionenaustauscher (Amberlite XE 75) in der OH-Form Morphinsulfat quantitativ ausgetauscht, d. h. also gebunden wird, während Codeinphosphat quantitativ durch die Säule (25 cm hoch) hindurchläuft. Das Auswaschen der Säule erfolgt mit Methanol. Das gebundene Morphinsulfat wird durch 125 ml 2%iger Phosphorsäure und Nachwaschen mit der gleichen Menge destillierten Wassers eluiert. Zur *Trennung* wird die vorbereitete Säule mit 250 ml 95%igem Methanol gewaschen. Die Mischung von etwa je 150 mg Morphinsulfat und Codeinphosphat in 20 ml Wasser wird dann über den Austauscher filtriert. Nach dem Waschen mit etwa 75 ml Methanol wird in dem vereinigten Durchlauf + Waschmethanol das Codein bestimmt (Titration mit 0,01 n Schwefelsäure und Methylenblau-Methylrot-Mischindicator). Das Methanol in der Säule wird durch Wasser verdrängt (etwa 100 ml). Dann wird wie oben gesagt das Morphin durch Phosphorsäure eluiert, die Säule mit Wasser gewaschen und das Morphin bei 285 mμ spektrophotometrisch bestimmt. R. Klement.

Die quantitative Analyse von Zuckern in Pflanzenextrakten durch Ionenaustauschchromatographie beschreiben G. R. Noggle und L. P. Zill[4] unter Verwertung früherer Erfahrungen[5]. Zum Nachweis der Zucker in den Eluaten dient das Anthron- bzw. das Orcinverfahren. Die Elution der Zucker von dem stark basischen Anionenaustauscher Dowex 1, der mit 0,001 m Kaliumtetraboratlösung vorbehandelt ist, erfolgt durch Lösungen desselben Salzes in steigenden Konzentrationen. In einem Extrakt aus Samen grüner Bohnen (Black Valentine) konnten z. B. quantitativ getrennt und bestimmt werden (Säule 2,5 cm × 0,85 cm², Durchlaufgeschwindigkeit 60 ml Std): Saccharose (5,72 mg), Raffinose (0,40 mg) mit 0,001 m $K_2B_4O_7$-Lösung, Stachyose (5,82 mg) mit 0,02 m $K_2B_4O_7$-Lösung, Fructose

[1] Canad. J. Chem. **30**, 793—799 (1952). Food and Drug Laboratories, Department of National Health and Welfare, Ottawa (Canada).

[2] Vgl. A. Jindra u. J. Rentz: J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 645 (1952); vgl. diese Z. **139**, 433 (1953).

[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 150—152 (1953). Eli Lilly & Co., Indianapolis, Ind. (USA).

[4] Arch. Biochem. Biophysics **41**, 21—28 (1952). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[5] Khym, J. X., u. L. P. Zill, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2344 (1951); **74**, 2090 (1952).

(0,17 mg), Glucose (0,10 mg) mit 0,03 m $K_2B_4O_7$-Lösung. Arabinose und Xylose lassen sich nicht quantitativ trennen. Vor der Anwendung der Ionenaustauschchromatographie muß auf papierchromatographischem Wege festgestellt werden, welche Zuckerarten sich in dem betreffenden Pflanzenextrakt vorfinden. Außerdem müssen die besten Bedingungen zur Trennung in jedem Falle an einem künstlichen Gemisch der gefundenen Zucker erprobt werden. R. Klement.

p_H-Messung. Ausgehend von dem Gedanken, daß die *Verwendung der Antimonelektrode* bei p_H-Messungen hauptsächlich an der Herstellung völlig gleichwertiger Elektroden scheitert, und daß die Antimonelektrode im weiten p_H-Bereich von 2—12 anwendbar ist, hat I. Levin[1] eine Herstellungsvorschrift angegeben, nach der Elektroden erhalten werden, die bei Messungen mit Röhrenvoltmetern im angegebenen p_H-Bereich zuverlässig und gleichmäßig arbeiten: Zunächst wird nach R. Schuhmann[2] und E. Cohen und Mitarb.[3] reinstes Antimon nach Lösen von 50 g Sb_2O_3 in 48%iger Flußsäure elektrolytisch an Platinelektroden von 1 cm^2 mit 3—4 Amp niedergeschlagen, gut gewaschen, geschmolzen und zu Granulat gebrochen. Ein in einem 4—5 mm weiten Glasrohr eingeschmolzener Platindraht wird sodann mit dem granuliertem Sb bedeckt, das vorsichtig zum Schmelzen gebracht wird, wobei gleichzeitig das Glasrohr so ausgezogen wird, daß, von der Platineinschmelzung etwas entfernt, eine Verengung von 2—3 mm Weite entsteht, die mit Antimonschmelze gefüllt ist. Man läßt langsam abkühlen und schneidet in der Verengung ab, so daß eine Kreisfläche reinsten Antimons von 2—3 mm Durchmesser frei liegt, die leicht durch Abreiben auf Schmirgel stets von neuem gereinigt werden kann. K. Cruse.

Für die Berechnung des pH-*Wertes einer Salzlösung* gibt J. Eeckhout[4] eine Formel an, die für Salze des Typ A_xB_y, aber auch für saure Salze oder amphotere Elektrolyte anwendbar ist. Für besondere Fälle sind im Original aus dem allgemeinen Ausdruck vereinfachte Formeln abgeleitet und es wurden praktische Anwendungsbeispiele gebracht. Der Verf. hält sich streng an die Brönstedsche Auffassung eines Säure-Base-Systems. Die bisher in Lehrbüchern angeführten Formeln für bestimmte Fälle (Salz einer schwachen Säure und starken Base usw.) ergeben für mehrere Salze falsche Werte. K. Brodersen.

Über die Möglichkeit colorimetrischer p_H-*Messung stark alkalischer Lösungen* stellte R. H. M. Simon[5] Versuche an. Es wurden folgende 5 Farbstoffe untersucht, die im p_H-Bereich von etwa 12,5 ihre Farbe ändern: Acylblau, Parazo-Orange, Poirriers Blau, Tropäolin O und Natriumindigosulfonat. Als Testlösungen dienten carbonatfreie NaOH-Lösungen, die durch Verdünnen auf die p_H-Werte 12,38, 12,49, 12,59 und 12,68 bei 25° C gebracht werden (gemessen mit Glas- und Kalomelelektrode, Beckman p_H-Meter). Die Lichtabsorption der mit Farbstoff versetzten Lösungen wurde in Stickstoffatmosphäre (um CO_2 auszuschließen) im sichtbaren Gebiet mit einem Spektrophotometer gemessen. Poirriers Blau und Indigosulfonat geben die größte Farbänderung in dem untersuchten p_H-Bereich. Die Farben verblassen aber rasch. Bei Acylblau ist die Farbänderung zu schwach. Tropäolin O und Parazo-Orange sind dagegen geeignet, wenn Filter verwendet werden, die das Licht unter

[1] Chemist-Analyst **41**, 89—90 (1952). W. Reed Army Medic. Center, Washington, D. C.

[2] J. Amer. chem. Soc. **46**, 52 (1924).

[3] Z. physik. Chem. **50**, 307 (1950).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 203—225 (1952). Univ. Gent (Belgien).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1215—1216 (1952). General Electric Co., Schenectady, N.Y.

490 mμ absorbieren. Die Farbstoffkonzentrationen in der untersuchten Lösung und in der Vergleichslösung müssen genau übereinstimmen. Die vom Verf. verwendete Konzentration war 1,9%. H. Pohl.

Zur Kennzeichnung des p_H*-Wertes nicht rein wäßriger Lösungen* hat A. Levasseur[1] den Begriff p_Hp (p_H pondéré) vorgeschlagen, der zum elektrometrisch gemessenen p_H-Wert in folgender Beziehung steht[2]: $p_Hp = p_H - \frac{1}{2} \log \frac{55{,}5}{[H_2O]}$. J.-A. Cabannes[3] erläutert neuerlich den Begriff und gibt neue Anwendungsbeispiele. Auf dem Gebiet der Korrosion ergibt sich z. B., daß Alkohole oder Lacke von p_H 7,07 tatsächlich nicht neutral sind, sondern bei einem Wassergehalt von 10 g im Liter p_Hp 6,07 besitzen. Die H^--Konzentration ist dann 100 mal größer als die OH^--Konzentration. Weitere Beispiele beziehen sich auf die Nahrungsmittelchemie. Eigelb ist stärker sauer, als es nach dem üblichen p_H-Wert scheint, dasselbe gilt für Mehl usw. A. Kurtenacker.

Komplexometrische Titrationen. *Die Bildung von Chelatkomplexen als Grundlage von Titrationsverfahren* behandelt G. Schwarzenbach[4] in einer ausführlichen Übersicht. Diese, auch als „komplexometrische Titrationen" bezeichneten Vorgänge haben in der Verwendung von Äthylendiamintetraacetat bereits vielfache Anwendung gefunden. Nach G. N. Lewis können fast alle Elemente in einigen ihrer Verbindungen Säuren bilden; man kann den einfachen Metallkationen in wäßriger Lösung zufolge ihrer Fähigkeit, Komplexe zu bilden Säureeigenschaften zuschreiben, aber sie sind deshalb noch nicht titrierfähig, d. h. sie zeigen nicht die Eigenschaften zu einer Säure-Base-Neutralisation. Größenordnungsmäßig sind die einbezogenen freien Energien nicht sehr unterschiedlich. Sie betragen z. B. $10^{9,3}$ bei $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ und $10^{12,6}$ bei $Cu^{2+} + 4\ NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$, wobei die Koordinationszahl noch zu berücksichtigen ist. Die stufenweise Bildung der Komplexe verteilt die Reaktion auf ein größeres Konzentrationsintervall wie bei der Neutralisation mehrbasischer Säuren mit überlappenden Pufferregionen.

Im Vergleich mit der Neutralisation HCl/NH_3 besitzt der Vorgang $Cu^{2+}/4\ NH_3$ kaum einen p_H-Sprung. Die Cu^{2+}-Konzentration sinkt gleichwohl zum selben Wert wie die H^+-Konzentration ($p_{Cu^{2+}}$, p_H). Der Sprung ist im ersten Falle ein allmählicher, im zweiten ein plötzlicher. Dieser wird beim Kupferkomplex durch die Bildung von Zwischenstufen gehemmt und tritt erst bei Komplexen mit hoher Stabilitätskonstante auf. Als geeignete Liganden kommen organische Tetraminbasen mit spannungsfreien Chelatringen in Betracht, Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Triaminotriäthylamin, Triäthylentetramin und Pentäthylenhexamin. Sie zeigen mit Cu^{2+} und Zn^{2+} wachsende Konstanten. Dementsprechend wachsen die p_M-Sprünge. Bei 2 Tetraminen erhält man Sprünge von der Größe des HCl/NaOH-Umsatzes, namentlich Cu^{2+} excelliert hier, nicht viel weniger aber auch Zn^{2+}. Beide können also leicht mit einem solchen Tetramin titriert werden. Auch Ni^{2+} gibt ähnlich stabile Komplexe; andere Metalle folgen in der Reihe: Cu, Ni, Zn, Co, Cd, Fe und Mn, doch kann letzteres auf diese Weise nicht mehr sicher bestimmt werden.

Die Aminocarbonsäuren mit N und O als Liganden sind mit fast allen Metallen des periodischen Systems komplexbildend; vor allen Dingen ist Äthylendiamintetracetat mit 2 N-Atomen und 4 Carboxylgruppen $[CH_2N(CH_2COO)_2]_2^{4-}$ geeignet.

---

[1] Vgl. M. Déribéré, Chim. et Ind. **64**, 708 (1950); vgl. diese Z. **135**, 220 (1952).

[2] Infolge eines Druckfehlers sind in dem Referat [diese Z. **135**, 220 (1952)] Zähler und Nenner unter dem Logarithmus miteinander vertauscht.

[3] Chim. analytique **35**, 28 (1953).

[4] Anal. chim Acta (Amsterdam) **7**, 141—155 (1952). Univ. Zürich (Schweiz).

Es gibt unter diesen Substanzen solche, welche sogar Na und Li wirksam binden. Neben dem oben genannten ist das Nitrilotriacetat-Ion $N(CH_2COO)_3^{3-}$ als analytisches Reagens besonders geeignet. Beide Säuren sind leicht rein herzustellen und können als Standarde verwendet werden. Mit ihnen können bestimmt werden: Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb, Bi, die seltenen Erden und wahrscheinlich noch weitere.

Verfahren zur komplexometrischen Titration: a) Zugabe des Titranten zur Metallsalzlösung; die Metallkonzentration nimmt beim Äquivalenzpunkt scharf ab. Sowohl die potentiometrische als auch die amperometrische Anzeige können verwendet werden, im letzten Falle besonders gut für Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Pb und Bi. Für die colorimetrische Anzeige dient bei Fe^{III} Tiron (Brenzcatechindisulfosäure), für Ca, Cu und Ni Murexid, für Mg, Zn und Cd Eriochromschwarz T.

b) Anzeige durch den p_H-Effekt. Die Anionen der oben namentlich genannten Säuren sind starke Protonenacceptoren, sie bilden stabile H-, wie auch M-Komplexe, die Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure bzw. der Äthylendiamintetraessigsäure [$Na_3(C_6H_6O_6N)$ bzw. $Na_4(C_{10}H_{12}O_8N_2)$] reagieren in Lösung stark alkalisch, da die Säuren in 3. bzw. 3. und 4. Stufe sehr wenig dissoziiert sind. Die Salze können daher auch zur H^+-Titration verwendet werden. Die hohe Stabilität der Metallkomplexe bedingt, daß zuerst M und danach erst H gebunden wird. Wenn man die zu titrierende Metallsalzlösung vor der Titration schwach sauer macht (p_H 5), so ergibt sich im Äquivalenzpunkt ein scharfer p_H-Sprung, der das Titrationsende anzeigt; Luftkohlensäure muß ausgeschaltet werden.

c) Sie beruhen auf dem p_H-Effekt wie b). Beide Lösungen werden zunächst sorgfältig auf p_H 5 bis 7 gebracht und die Metallsalzlösung mit einem geringen Überschuß des komplexierenden Ions versetzt. Dann werden beide vermischt. Diese Mischung zeigt einen niederen p_H-Wert. Alsdann wird alkalimetrisch titriert oder nach Zusatz von Jodat-Jodid jodometrisch.

Die Spezifität des Verfahrens ist gering; es empfiehlt sich daher zunächst die Summe der gleichzeitig vorliegenden Metalle zu bestimmen. Bei großem Unterschied der Komplexkonstanten dient eine spezifische Reaktion auf das zuerst gebundene Metall. So läßt sich Fe^{III} mit dem Tetracetatkomplex neben Ionen zweiwertiger Metalle bestimmen, nicht aber neben Cr^{III}. Aber dieser Komplex bildet sich neben allen anderen wesentlich langsamer. Verwendet man also Tiron als Indicator, so tritt am Ende der Fe^{III}-Bindung ein Farbwechsel ein. Dann gibt man die Lösung durch einen Ionenaustauscher, da nur Fe als Anion vorliegt. Dies empfiehlt sich auch für die Analyse von Stahl und anderen Eisenlegierungen. — Ca^{II} neben wenig Mg^{II}, z. B. in natürlichen Wässern, wird so bei Verwendung von Murexid allein erfaßt. Zur Trennung vom Mg dient wiederum der Austauscher. — Andere Möglichkeiten wie die der Maskierung der Schwermetalle neben denjenigen der Erdalkalien durch CN^- und S^{2-} stehen zur Diskussion.

Einen ausführlichen zusammenfassenden Bericht über die Anwendung der Komplexone zur maßanalytischen Bestimmung von Metallen findet man auch bei G. C. Krijn[1]. A. Schleicher.

Stabile Eriochromschwarz T-Lösungen, die als Indicator für die *komplexometrische Bestimmung der Gesamtharte des Wassers* dienen können, erhält man nach E. M. Diskant[2] mit Hilfe von *Di- oder Triäthanolamin als Lösungsmittel.* Die Lösungen sollen in gut schließenden Flaschen aufbewahrt werden, um eine durch Hygroskopizität des Lösungsmittels bedingte Wasseraufnahme zu vermeiden. Die Lösungen

[1] Chem. Weekbl. **1952**, 165 [Holländisch]. Univ. Amsterdam.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1856 —1857 (1952). San. Engng. Div., Los Angeles, Calif. (USA).

sind dann mindestens 7 Monate unverändert haltbar. Ein Schutz vor Licht oder das Aufbewahren im Eisschrank bringt keine Vorteile. Zusatz von Wasser oder Alkohol zur Indicatorlösung führt dazu, daß schon nach 2 Monaten Zersetzung eintritt. Am besten löst man 0,5 g Farbstoff in 50 ml Di- oder Triäthanolamin.

Die Anwendung der Komplexon-Methode zur Calcium- und Magnesium-Bestimmung in Kalkstein und Dolomiten empfehlen J. J. Banewicz und Ch. T. Kenner[1]. Das Calcium wird dabei nach H. Diehl, u. Mitarb.[2]) als Oxalat abgetrennt. Das überschüssige Oxalat stört nach der Abfiltration des Calciumoxalats die gute Endpunkteinstellung; es wird mit H_2O_2 unschädlich gemacht. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm$ 0,05%. — *Ausführung*: 1 g der Probe löst man in 10 ml Salzsäure (1 : 1) und 25 ml Wasser, dampft bis zur Trockne ein, erwärmt 1 Std zur Abscheidung der Kieselsäure, löst nochmals ebenso, filtriert und wäscht. Der Rückstand wird mit Soda aufgeschlossen, die Schmelze in Salzsäure gelöst und wieder filtriert. Die vereinigten Filtrate werden auf etwa 450 ml in einem 500 ml-Meßkolben aufgefüllt, mit konz. Ammoniak wird auf p_H 5—7 eingestellt (wobei Eisen und Aluminium gefällt werden) und auf 500 ml aufgefüllt. Den Niederschlag läßt man sich absetzen, entnimmt 10 ml, verdünnt diese auf etwa 100 ml, gibt 2 ml Puffer (etwa 67,5 g NH_4Cl + 570 ml konz. Ammoniak auf 1 Liter) und 3 Tropfen Indicator (0,5 g Eriochromschwarz T in 100 ml Äthylalkohol) dazu und titriert mit Komplexon III-Lösung (4 g Komplexon III + 0,1 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ im Liter, gegen eine Standard Ca-Lösung eingestellt) auf reine Blaufärbung. Wenn zu viel Eisen und Aluminium ausgefallen war, wird der Niederschlag in Säure gelöst und unter Verwendung einer Indicatorlösung, die 4,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 100 ml Indicatorlösung enthält und die man erst kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes zufügt, wie oben titriert. Diese Titration ergibt die Summe von Calcium und Magnesium. — *Zur Abtrennung des Calciums*[2] fügt man zu 25 ml der Lösung 20 ml eines Oxalatpuffers (140 g NH_4Cl, 6 g $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ und 14 ml konz. Ammoniak zu 1 Liter gebracht), läßt die Fällung 4 Std stehen und filtriert durch eine Glasfritte. Eine Modifikation der von T. Holth[3] beschriebenen Methode verwendet auf 25 ml der Lösung 50 ml eines Acetatoxalatpuffers (5 g $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ und 3 ml 99,5%ige Essigsäure auf 1 Liter gebracht), und 1 g festes Ammonoxalat. Hierbei läßt man die Lösung in die Pufferlösung einlaufen, erhitzt anschließend 20—30 min auf einem Dampfbad, läßt 4 Std stehen und filtriert durch eine Glasfritte.

Im Filtrat wird nach der Abtrennung von Calcium, dem Verdünnen auf 200 ml, dem Zufügen von 15 ml Pufferlösung, 10 ml konz. Ammoniak und 20 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd nach 1 Std unter Verwendung von 7 Tropfen Indicatorlösung mit Komplexon III-Lösung auf Blaufärbung titriert. Kurz vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes fügt man weitere 3 Tropfen Indicatorlösung hinzu. Der normale Blindwert beträgt hierbei 0,06 ml. Die Titration ergibt Magnesium.

Kleine Mengen von Strontium werden bei dieser Methode beim Magnesium mittitriert, weil etwa 0,3% des Strontiums je 1 g Probe nicht als Oxalat mitgefällt werden. K. Brodersen.

K. L. Cheng, T. Kurtz und R. H. Bray[4] empfehlen ebenfalls die Komplexonmethode zur *Bestimmung von Calcium, Magnesium (und Eisen) in Kalkstein.* — 1,0000 g Kalkstein werden in einem 250 ml-Becherglas mit 10 ml H_2O und 10 ml Perchlorsäure so lange (bei silicathaltigem Material einige Stunden) erhitzt, bis die

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1186—1187 (1952). South. Methodist Univ., Dallas, Tex.

[2] Diehl, H., C. A. Goetz und C. H. Hach, J. Amer. Water Works Assoc. **42**, 40 (1950).

[3] Analyt. Chemistry **21**, 1221 (1949); vgl. diese Z. **132**, 45 (1951).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1640—1641 (1952). Univ. of Illinois, Urbana, Ill. (USA).

Lösung farblos geworden ist. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird der Rückstand mit 3 ml Salzsäure (1 : 1) und 10 ml H_2O aufgenommen, wenn nötig von SiO_2 abfiltriert und auf 250 ml aufgefüllt. — Die Maßlösung wird wie oben (ohne $MgCl_2$-Zusatz) hergestellt.

Für die *Ca-Bestimmung* dient eine sorgfältig gepulverte Mischung aus 40 g K_2SO_4 und 0,2 g Murexid als Indicator. — Von der Lösung des Kalksteins werden 10 ml in einer Porzellanschale, mit etwa 20 ml H_2O, 1 ml einer 20%igen Kalilauge und einer kleinen Spatelspitze (20—30 mg) des Indicatorpulvers versetzt und unter Umrühren mit der Maßlösung titriert, bis die Farbe von rosa nach violett umschlägt. Hat man übertitriert, so kann mit der Ca-Salzlösung bekannten Gehalts zurücktitriert werden.

Für die Titration von Magnesium wird ein Indicator verwendet, der aus einer Lösung von 0,15 g Eriochromschwarz T und 0,5 g Natriumborat in 25 ml Methanol besteht. Ebenfalls 10 ml der Analysenlösung werden in einem 250 ml-Becherglas mit etwa 25 ml H_2O verdünnt. Dann fügt man nacheinander 2—3 ml der NH_3-NH_4Cl Pufferlösung (siehe oben), einige Tropfen einer 10%igen KCN-Lösung und 8 Tropfen Indicator hinzu. Man titriert bis zum Farbumschlag von Weinrot nach reinem Blau, zieht von der verbrauchten Menge Maßlösung den auf Ca entfallenden Betrag ab und berechnet aus der Differenz das Magnesium. Enthält der Kalkstein zu wenig Mg, so ist der Endpunkt schlecht zu erkennen. Man gibt dann zuerst 10 oder 15 ml einer Magnesiumsalzlösung (0,1 g Mg/Liter) hinzu, titriert bis zum Endpunkt und pipettiert erst dann die Analysenlösung ein (siehe oben). — *Eisen* kann in saurer Lösung mit der Versenatlösung gegen Salicylsäure als Indicator titriert werden. 100 ml der Analysenlösung werden mit soviel einer 35%igen Lösung von Natriumacetat versetzt, bis der p_H-Wert 2—3 beträgt. Dann gibt man 1 ml der Salicylsäurelösung (2 g in 100 ml CH_3OH) hinzu und titriert bis zum Umschlag von purpurrot nach farblos oder leicht gelb.

Fe, Al, Mn und PO_4 stören zwar die Mg-Titration, aber die meisten Kalksteine enthalten davon so wenig, daß dieser Fehler bedeutungslos ist. Nur große Mengen Fe und Mn müssen vorher abgetrennt werden. Ebenso wird die Mg-Bestimmung durch Sr und Ba gestört, aber auch diese Elemente sind üblicherweise nur in kleinen Mengen im Kalkstein; bei größeren Mengen gibt man vor der Titration K_2SO_4 hinzu.

G. Denk.

K. L. Cheng, S. W. Melsted und R. H. Bray[1] entfernen *bei der komplexometrischen Calcium- und Magnesiumbestimmung* störende Schwermetalle (Eisen, Mangan, Kupfer usw.), indem sie diese in saurer Lösung mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat binden und dann mit Isoamylalkohol extrahieren. Diese Trennungsmethode arbeitet, wie mit zahlreichen Beleganalysen bewiesen wird, mit zufriedenstellender Genauigkeit in Konzentrationsbereichen, wie sie bei *Wasser-, Pflanzen- und Bodenanalysen* gegeben sind. — *Arbeitsvorschrift*: Zu 50 ml der zu analysierenden Lösung (p_H 1—4) gibt man etwa 30—50 mg Natriumdiäthyldithiocarbaminat und schüttelt einige Minuten. Nach Zusatz von 10—20 ml Isoamylalkohol wird 10 sec geschüttelt und nach Trennung der beiden Schichten die alkoholische Schicht durch Absaugen entfernt. Die Extraktion wird solange wiederholt, bis die wäßrige Schicht farblos ist. Ca und Mg werden dann wie bekannt komplexometrisch bestimmt.

H. Schmidt.

Über die Verwendung von Cer(IV)-salzen in der Maßanalyse seit ihrer ersten Anwendung im Jahre 1861 bringt Philena Young[2] eine im wesentlichen geschichtliche Zusammenstellung, sowohl was die Anwendung der Titration selbst, die Ent-

[1] Soil Sci. **75**, 37—40 (1953). Illinois Agricult. Experiment Station (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 152—162 (1952). Wells College, Aurora, N. Y. (USA).

wicklung der Herstellverfahren geeigneter Ce^{IV}-Salzlösungen als auch die der vorgeschlagenen Indicatoren betrifft. Ergänzend erfolgt eine Zusammenstellung von 28 Elementen und Verbindungen, die unmittelbar oder nach vorhergehender Reduktion durch Titration mit Ce^{IV}-Lösung erfaßt werden können. Ein kurzer Abschnitt behandelt die Möglichkeit der Bestimmung organischer Stoffe. — Grundsätzlich neue Anwendungsverfahren und Arbeitsvorschriften werden nicht gebracht; der Wert der Arbeit liegt im wesentlichen auf geschichtlichem Gebiet und in der umfangreichen Literaturzusammenstellung von 164 Zitaten vorwiegend amerikanischer Arbeiten. W. Geilmann.

Als vielseitig verwendbare Urtitersubstanz empfiehlt A. C. Shead[1] das *Hexahydrat des sauren Calciumsalzes der Äpfelsäure*, $CaH_2C_8H_8O_{10} \cdot 6H_2O$, mit dem hohen Äquivalentgewicht 207,143. Die Verbindung, ein Nebenprodukt der Zuckerindustrie, ist rein weiß, backt nicht zusammen und verändert sich innerhalb von 5 Jahren nicht, auch nicht bei hoher Raumtemperatur und niedrigem Wasserdampfdruck. Ihr einziger Nachteil ist, daß sie eine Temperatur von 100° C nicht verträgt, jedoch kann die äußerst geringe Menge anhaftender Feuchtigkeit durch Überleiten eines trockenen Luftstromes entfernt werden. — Das Salz kann zum Einstellen von Basen, auf Grund seines Calciumgehaltes zum Einstellen von Versenatlösungen (= Komplexon), auf Grund des Wassergehaltes zur Standardisierung von Karl-Fischer-Reagens benutzt werden. Ferner eignet es sich zum Eichen von p_H-Meßgeräten. Um Säuren damit einzustellen, wird die Verbindung in einem Platintiegel zum Oxyd verglüht, wobei die Temperatur langsam auf 950° C gesteigert wird. Nachdem man den Rückstand in Calciumhydroxyd übergeführt hat, wird in einem Überschuß der einzustellenden Säure gelöst und mit Lauge bekannten Gehaltes zurücktitriert. G. Denk.

Bei Titrationen mit Bromat-Bromidlösungen kann das Titrationsende nach Untersuchungen von Ph. B. Sweetser und C. E. Bricker[2] spektrophotometrisch festgestellt werden, indem man die starke Extinktion des Tribrom-Ions im Ultraviolett benutzt. Das Absorptionsmaximum der Lösung von Tribrom-Ion liegt bei etwa 270 mμ, doch ergeben sich auch im absteigenden Ast der Absorptionskurve zwischen 270 mμ und 360 mμ bei Verwendung stärkerer Bromat-Bromidlösungen ausreichende Empfindlichkeiten. Bei allen Wellenlängen besteht lineare Abhängigkeit zwischen Tribrom-Ionenkonzentration und Absorption. Die Standardmaßflüssigkeit (0,25 n Bromatbromidlösung) enthält 6,9605 g $KBrO_3$ und 24,8 g KBr im Liter. Durch entsprechende Verdünnungen werden daraus bis zu 0,001 n Lösungen hergestellt. Mit der 0,001 n Lösung werden die Messungen bei 270 – 295 mμ, mit 0,0125 n bei 290 bis 315 mμ, mit 0,100 n bei 310 – 355 mμ und mit 0,25 n bei 330 – 360 mμ ausgeführt. Als Beispiele für die Anwendung des Verfahrens werden Additionsreaktionen (Bestimmung von Olefinen), Substitutionsreaktionen (Phenolbestimmung) und anorganische Reaktionen (Bestimmung von As^{III} und Sb^{III}) behandelt. H. Pohl.

Die Methode zur Titration von undurchsichtigen Flüssigkeiten mit Luminol als Chemilumineszenzindicator nach F. Kenny und R. B. Kurtz[3] verbessern die gleichen Autoren[4] dadurch, daß sie die visuelle Beobachtung des Endpunktes durch photometrische Messung mit einem Photovolt-520-A Multiplier-Photometer[5]

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1451–1453 (1952). Univ. Norman, Oklahoma (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1107–1111 (1952). Princeton Univ., Princeton, N. J. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 339, 382 (1951); vgl. diese Z. **135**, 281 (1952).

[4] Kenny, F., und R. B. Kurtz: Analyt. Chemistry **24**, 1218–1219 (1952). Hunter College, New York, N.Y.

[5] Photovolt Corp. New York.

ersetzen. Das Becherglas mit der zu titrierenden Flüssigkeit steht etwa 1,2 cm über dem Fenster des Multiplier. Bei der neuen Titration wurden zu 30,00 ml n Natronlauge 0,5 ml 3%ige H_2O_2 — und 0,1 ml Hämoglobinlösung (5%ig, frisch bereitete wäßrige Lösung) und etwa 0,29 mg Luminol zugesetzt. Die Mengen sind viel kleiner als bei der visuellen Titration, wodurch die ungünstige Pufferwirkung der Zusätze beseitigt wird. Die Titration wird zunächst ohne Rühren durchgeführt, um das Herumspritzen des Indicators zu vermeiden. Erst kurz vor dem Endpunkt wird vorsichtig gerührt. Die Galvanometerempfindlichkeit wird unmittelbar vor Erreichen des Endpunktes auf das Hundertfache gesteigert, wodurch das Titrationsende (Stillstand der Nadel) sehr genau erfaßt werden kann. Es wurden Titrationen klarer und durch Tintezusatz undurchsichtig gemachter NaOH-Lösungen durchgeführt. Die Abweichungen von den potentiometrisch ermittelten Werten betrug im Mittel 0,03 ml, das entspricht einer Genauigkeit von etwa 0,1%. H. Pohl.

Als Schutzkolloide bei der argentometrischen Titration von Chlor-Ion mit Dichlorfluorescein als Adsorptionsindicator sind nach R. B. Dean, W. C. Wiser, G. E. Martin und D. W. Barnum[1] synthetische Kolloide den bisher verwendeten natürlichen Kolloiden[2] vorzuziehen, weil die synthetischen durch Mikroorganismen (Pilze) nicht angegriffen werden und ihre Lösungen daher nicht immer frisch hergestellt werden müssen. Unter den untersuchten 45 synthetischen Kolloiden erwies sich das *Polyäthylenglykol 400* der Carbide and Carbone Chemicals Corp. als das geeignetste. Sein Hauptbestandteil entspricht der Formel $HO(CH_2CH_2O)_nH$ (n = 7—12). Zur Titration verwendet man 3—5 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Dichlorfluorescein in 50%iger wäßriger Lösung von Polyäthylenglykol 400 als Indicator. Die Lösung ist unbegrenzt haltbar. Die mit der Indicatorlösung erhaltenen Titrationsergebnisse von Chlor-Ion stimmten mit den wahren Chlorgehalten sehr gut überein und waren genauer als die mit Gummi arabicum oder Dextrin als Schutzkolloiden gefundenen Zahlen. H. Pohl

Über die Adsorption von p-Äthoxychrysoidin an Silberjodidteilchen stellen E. Schulek und E. Pungor[3] neue Versuche in Fortsetzung früherer Untersuchungen an.[4] Bei den Versuchen wurde mit Überschuß entweder an Ag^+ oder an J^--Ionen gefällt, so daß sich die gebildeten AgJ-Partikelchen an der Oberfläche positiv oder negativ aufladen konnten. Es zeigten sich keine Unterschiede, ob der Farbstoff vor oder erst nach der Fällung zugesetzt wurde. Die zunächst entstehenden AgJ-Teilchen haben eine Größe von 10—100 mμ und ein gut reproduzierbares Adsorptionsvermögen. Beim Vergrößern dieser Partikelchen (Altern) nimmt die aktive Oberfläche nur wenig ab, woraus geschlossen wird, daß die AgJ-Teilchen sich kettenförmig vereinigen. Die Annahme wird durch elektronenmikroskopische Aufnahmen gestützt. Die Adsorption von p-Aethoxychrysoidin ist abhängig von der Temperatur, aber unabhängig vom p_H-Wert der Lösung. Wegen zahlreicher Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. G. Denk.

Über die Zink-1,10-Phenanthrolinkomplexe und ihre Anwendbarkeit zu analytischen Bestimmungen stellten J. M. Kruse und W. W. Brandt[5] Untersuchungen an. Die Komplexlösungen besitzen im Ultraviolett Absorptionsmaxima bei 270 und 292 mμ, in welchen Proportionalität zwischen Zinkkonzentration und Extinktion besteht und die zu einer *empfindlichen Zinkbestimmung* verwendet

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1638—1639 (1952). Univ. of Oregon, Eugene, Or. (USA).

[2] Vgl. R. F. Stalzer, E. S. Dillon und W. C. Vosburgh, Analyt. Chemistry **22**, 952 (1950); vgl. diese Z. **133**, 445 (1951).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 243—254 (1952). Univ. Budapest (Ungarn).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 213 (1950); vgl. diese Z. **134**, 123 (1951/52).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1306—1308 (1952). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

werden können. In den Lösungen ist vorwiegend ein Komplex vorhanden, der auf ein Atom Zink 2 Mole 1,10-Phenanthrolin enthält. In kleinerer Menge dürfte ein Komplex mit dem Verhältnis 1 Zn : 3 Phenanthrolin existieren. Zur polarographischen Zinkbestimmung eignet sich der Komplex nicht. — Durch den Zink-1,10-Phenanthrolinkomplex werden viele Anionen gefällt, besonders empfindlich sind die Fällungsreaktionen von *Vanadat-, Molybdat- und Cyanoferrat(III)*-Ionen. Da die Cyanoferrat(III)-verbindung bedeutend weniger löslich ist als die Verbindung mit Cyanoferrat(II), kann man den Komplex zum *Nachweis von* $[Fe(CN)_6]^{3-}$ *neben* $[Fe(CN)_6]^{4-}$ *verwenden.*

Der Vanadatkomplex kann nicht zur gravimetrischen Bestimmung des Vanadins verwendet werden, weil er sich beim Trocknen bei Zimmertemperatur zersetzt. Eine *Bestimmung durch Messung des Niederschlagsvolumens* ist jedoch möglich durch Fällung bei p_H 3,5—7,0 und Zentrifugieren. 1—20 mg VO_3^- in 50 ml können so bestimmt werden, wenn die Zentrifugierzeit der VO_3^--Menge ungefähr proportional gehalten wird. Ein Überschuß des Reagenses schadet nichts. Die untere Erkennungsgrenze liegt bei $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m VO_3 (50 Teile je Million), wenn $9 \cdot 10^{-3}$ Mol des Komplexes als Fällungsreagens verwendet wurden. Nur MoO_4^{2-} und $[Fe(CN)_6]^{3-}$ stören. Wegen der gelben Farbe des VO_3-Komplexes ist aber ein qualitativer Nachweis neben MoO_4^{2-} und $[Fe(CN)_6]^{3-}$ dennoch möglich. K. Brodersen

Für die spektrophotometrische Bestimmung eines Bestandteils in einer Zweikomponentenmischung geben E. Allen und E. H. Hammaker[1] eine verbesserte Arbeitsweise an. Das übliche Verfahren besteht darin, daß man die Absorption bei zwei Wellenlängen gegen das Lösungsmittel mißt, die Werte in ein Gleichungspaar einsetzt und daraus die Konzentrationen berechnet. Das Verfahren wird sehr ungenau, wenn die beiden Komponenten ähnliche Absorptionskurven besitzen. Die von den Verf. vorgeschlagene „y-Bezugsmethode" ist für den Fall bestimmt, daß nur der eine Bestandteil des Gemenges genau bestimmt werden soll, während die Menge des anderen Bestandteils ungefähr bekannt ist. Das Wesen des Verfahrens besteht darin, daß man die Absorption nicht gegen das reine Lösungsmittel sondern gegen die Lösung des nicht zu bestimmenden Bestandteils mißt und weiter, daß sowohl die Lösung der Probe als auch die Vergleichslösung so konzentriert angewendet werden, daß sie stark absorbieren. Man findet dann die Konzentration des gesuchten Bestandteils c_x (im Gemisch mit dem Bestandteil y) nach der Gleichung $c_x = J\,(A'_2 - K\,A'_1)$. Darin bedeuten A'_2 und A'_1 die gemessenen Extinktionen bei zwei Wellenlängen, J und K sind Konstanten. K kann aus den Absorptionen des Bestandteils y bei den Wellenlängen 2 und 1 berechnet werden: $K = a_{y_2} : a_{y_1}$. Wenn man die Wellenlänge 1 so wählt, daß A_1 nahezu Null ist, so muß K nicht sehr genau ermittelt werden. J wird als Eichkonstante mit Lösungen bekannter Zusammensetzung ermittelt. — Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird an Lösungsgemischen von *2-Amino-4-methylpyrimidin* und *2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin* gezeigt. Der absolute Fehler betrug nach der herkömmlichen Methode etwa ± 4,8%, während er bei der y-Bezugsmethode bei ± 1,4% lag. H. Pohl.

Die Gegenstromverteilung der Methylester höherer Fettsäuren wurde von J. A. Cannon, K. T. Zilch und H. J. Dutton[2] mit Hilfe der Craigschen Technik untersucht. Von den *Methylestern von Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol-, Linolen-, β-Chlorstearin-, Ricinol-, 12-Oxystearinsäure, von den Hydroperoxyden der Octadecen- und Octadecadiensäure* wurden die Gegenstromverteilungskurven zwischen Kohlenwasserstoff (Pentan-Hexan) und Nitroparaffin (20% Nitromethan + 80% Nitroäthan) aufgenommen und daraus die Verteilungskoeffizienten

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1295—1298 (1952). Rutgers Univ., New Brunswick, N.J.
[2] Analyt. Chemistry **24**, 1530—1532 (1952). North. Region. Res. Lab. Peoria, Ill. (USA).

berechnet. Diese nehmen mit der Länge der Kohlenstoffkette zu, werden aber mit zunehmender Unsättigung, mit Konjugation der Doppelbindungen und mit der Einführung von Hydroxyl- und Hydroperoxydgruppen kleiner. Die aus den Daten sich ergebenden Möglichkeiten zur Trennung binärer Gemische von Methyllinolat, Methyllinolenat und anderen Gemischen werden diskutiert. W. Gottwald.

Ein interessantes neues Konduktometer haben R. B. Fischer und D. J. Fisher[1] beschrieben. Es hat den besonderen Vorzug einer der Leitfähigkeit (oder dem Widerstand) von Meßzellen direkt proportionalen Anzeige und arbeitet auf folgendem Prinzip: Meßzelle und Vergleichswiderstand in einer mit 10 V-Wechselstrom versorgten Wheatstoneschen Brückenschaltung werden mit den zwei gleichgroßen, an ihrer Verbindung geerdeten Brückenwiderständen nicht wie üblich direkt, sondern über Gleichrichter (Ge-Dioden) verbunden. Die Gleichrichterableitungen werden an die Gitter einer Doppeltriode (6SN7) geführt, deren Kathoden über ein Potentiometer (2 KΩ) verbunden sind, dessen Mittelanzapfung über einen Vorwiderstand von 360 KΩ an Erde liegt. Die Anoden werden über ein hochohmiges Voltmeter verbunden. Sind Vergleichswiderstand und Meßzellenwiderstand einander ähnlich — was leicht sichergestellt werden kann — und sind die Brückenwiderstände wenigstens 10—100mal so groß, so ist es durch Verwendung dieser Kathodenverstärker-Differenzschaltung möglich, den Brückenabgleich mittels Potentiometer vorzunehmen, wobei das Voltmeter als Nullanzeiger dient. An der linearen Teilung des Potentiometers werden dann die der Leitfähigkeit (etwa 500-10000 Ohm) direkt proportionalen Einstellungen abgelesen. — Durch geeignete Wahl von Vergleichs- und Brückenwiderstand und vor allem durch Verwendung veränderter Wechselspannung kann diese Proportionalität auch für Widerstandsmessungen außerhalb des Bereichs erzielt werden, für den die beschriebene Apparatur ausgelegt ist. K. Cruse.

Sich selbsttätig einstellende Mikropipetten und Mikropyknometer empfiehlt H. H. Anderson[2]. Die Pipetten für das Abmessen von Flüssigkeitsmengen von 10—25 μl werden in der Weise erhalten, daß an ein 5 mm starkes Capillarrohr mit 0,5—0,7 mm lichter Weite ein Stück Glasrohr von gleichem äußeren Durchmesser geschmolzen wird, wie aus Abb. 1 hervorgeht. Nach Ausziehen der Capillare füllt sie sich beim Eintauchen in die Flüssigkeit unter einem Winkel von 20° an, ohne daß Flüssigkeit über die ebene Fläche tritt, so daß die Genauigkeit der Füllung recht groß ist und z. B. bei einer Menge von 12,775 μl nicht um mehr als ± 0,014 μl

Abb. 1. Mikropipette nach Anderson.

schwankte. Geeicht wird durch Auswiegen mit Hg, H_2O oder Methylenjodid. Zum Abmessen größerer Flüssigkeitsmengen von 0,1—0,75 ml werden gleichgebaute Geräte benutzt, deren mittlerer capillarer Teil zu einem Ellipsoid aufgeblasen wurde. Die Füllung erfolgte zunächst durch Ansaugen bis zum oberen capillaren Teil, der sich dann automatisch füllt. — Wird eine längere Capillare verwandt und diese nach dem Aufblasen zu einem Ellipsoid von 1—2 ml Inhalt wie ein Sprengel-Oswaldsches Pyknometer gebogen, so erhält man ein recht genaues Pyknometer, das sich automatisch füllt. W. Geilmann.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1458—1460 (1952). Indiana Univ., Bloomington, Ind.
[2] Analyt. Chemistry **24**, 579—583 (1952). Harvard Univ., Cambridge, Mass.

Eine verbesserte Apparatur zur quantitativen Hydrierung im Halbmikromaßstab beschreiben R. V. Savacool und G. E. Ullyot[1]. Der Apparat besteht aus zwei gleichen Teilen, nämlich zwei Reaktionskolben (50 ml Erlenmeyer-Kölbchen mit seitlichem Arm zum Einführen der Probe), die durch Glasschliff mit je einer Glasbürette zum Ablesen des Wasserstoffverbrauches verbunden sind. Die beiden Apparatteile sind nach dem Kompensationsprinzip gegeneinander geschaltet, so daß man Haupt- und Blindversuch gleichzeitig durchführen und ein besonderes Reinigungssystem für den Wasserstoff entbehren kann. In die Reaktionskölbchen gibt man den passenden Katalysator (gewöhnlich 10—15% des Probengewichtes) und 5 ml Lösungsmittel. Etwa 20 mg der zu untersuchenden Probe kommen in den Seitenarm und werden hier zunächst durch ein mit Eisenstückchen gefülltes und zugeschmolzenes Glasrohrchen festgehalten. Nachdem man die Apparatur mit Wasserstoff durchspült hat, wobei Katalysator und Lösungsmittel magnetisch gerührt werden, schließt man die Zufuhrhahne, stellt die Sperrflüssigkeit (Quecksilber) in den Büretten mit Hilfe der Niveaugefäße auf die Teilstriche Null, wartet die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes ab und bringt dann die Probe mit Hilfe eines Magneten aus dem Seitenarm in den Reaktionskolben. Man liest hierauf in gewissen Zeitabständen den Quecksilberbestand an den Büretten ab, bis er unverändert bleibt. — Der Apparat gestattet, die Geschwindigkeit der Hydrierung und den Wasserstoffverbrauch für die quantitative Hydrierung zu bestimmen. Bei einem Wasserstoffverbrauch von etwa 5 ml wird mindestens eine Genauigkeit von 2% erzielt. Als Beispiele werden Zahlenergebnisse bei der Hydrierung von *Stilben*, *p-Nitrophenol*, *Benzolaceton*, *Äthylmaleat*, *Zimtsäure* und von *Colchicinderivaten* angeführt. H. Freytag.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Für die chemische Analyse und gleichzeitige Isotopenmessung organischer Verbindungen entwickeln R. Ch. Anderson, Yvette Delabarre und A. A. Bothner-By[2] eine Arbeitsmethode, die es gestattet, von einer Mikroprobe einer organischen Substanz die C- und H-Prozentgehalte zu bestimmen und im gleichen Arbeitsgang auch eine ^{13}C- oder ^{14}C- und Deuterium- oder Tritium-Messung anzuschließen. Die Genauigkeit der chemischen Analyse ist nach den diesbezüglichen Angaben der Standard-Pregl-Methode vergleichbar. Für die nachfolgende Isotopenmessung wird die hier überhaupt erreichbare, höchste Genauigkeit angestrebt. Der Arbeitsgang zeichnet sich durch Einfachheit und Schnelligkeit aus, so daß er für den mit C- und H-Isotopen arbeitenden Forscher sehr brauchbar sein wird. Die komplizierte Apparatur, die insbesondere 2 Flüssigkeitsmanometer (Öl) enthält, von denen eines gleichzeitig als Gasströmungsmesser arbeitet, wird im Einzelnen beschrieben. Die gewogene Substanz wird mit Sauerstoff im Platinschiffchen verbrannt, das gebildete Wasser in einer Falle mit Aceton-Trockeneis zurückgehalten, während CO_2 mit flüssigem Stickstoff ausgefroren wird. Die Kondensate werden dann verdampft und auf sinnreiche Weise in den Meßraum gebracht. Die Verbrennung N-haltiger Substanzen erfordert eine größere Sorgfalt, da das gebildete NO_2 reduziert werden muß. Dies geschieht in einem besonderen Zusatzsystem, auch muß die Verbrennung hier

[1] Analyt. Chemistry **24**, 714—717 (1952). Smith, Kline and French Lab., Philadelphia, Pa. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1298—1303 (1952). Brookhaven Nation. Lab., Upton, Long Island, N.Y. (USA).

bei höherer Temperatur erfolgen. Bezüglich der Verwendung von Kupfergaze zur Reduktion von NO_2 wurde erkannt, daß Cu bei einer Temperatur von ~ 475° C auch etwas CO_2 zu CO reduziert und so ein Fehler in der volumetrischen Bestimmung entstehen kann. Die größte Genauigkeit der Methode wird mit 0,2% angegeben.

Speziell für die Isotopenbestimmung des ^{13}C bzw. ^{14}C und des ^{2}H bzw. ^{3}H werden die möglichen Wege und Schwierigkeiten aufgezeigt. Die Vorteile der Gasmessung werden herausgestellt. Auch stabiler ^{13}C gelangt als Gas in Form von CO_2 oder Äthan in das Massenspektrometer. Tritium in Form von Wasser wird durch CH_3MgX zu CH_3T umgesetzt und im Gaszählrohr bestimmt. Die Arbeit dürfte wertvoll sein, da sie mannigfache Einzelheiten über das Arbeiten mit diesen wichtigen Isotopen vermittelt. W. Herr.

Zur Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen empfiehlt S. S. Israelstam[1] eine Modifikation der von D. Millin[2] für Kohlen angegebenen Analysenmethode. Das Wesen dieses Verfahrens besteht darin, daß man in einem sehr raschen Sauerstoff- und Luftstrom (250 ml/min) an einer auf hohe Temperatur (825° C) erhitzten CuO-Schicht von 45 cm Länge verbrennt. An die CuO-Schicht schließt sich eine Bleichromatschicht von 22 cm Länge, die auf 650° C erhitzt wird. Nach Israelstam läßt sich das Verfahren allgemein auf organische Substanzen, selbst auf solche mit hohem Stickstoffgehalt (z. B. m-Dinitrobenzol), übertragen. Eine besondere Einrichtung zur Reduktion der Stickoxyde erübrigt sich. Das von Israelstam angewandte Verbrennungsrohr ist ein Rohr von 15 mm innerem Durchmesser und 120 cm Länge aus Jenaer Supremaxglas mit der oben angegebenen Füllung, die durch zwei Öfen auf die erforderlichen Temperaturen geheizt wird; außerdem ist ein beweglicher Ofen von 15 cm Länge vorhanden, der das Schiffchen auf 400—850° C erhitzen kann, und schließlich wird das Rohrende zur Vermeidung von Wasserkondensation durch eine Widerstandsspirale auf 120° C gehalten. Man schiebt das Schiffchen mit etwa 100 mg Substanz in das bereits durch den Ofen auf 400—450 °C vorerwärmte Rohrende ein, erhitzt dann innerhalb etwa 10 min im Luftstrom von 60 ml/min auf 825° C, schickt hierauf etwa 4 min lang Sauerstoff durch das Rohr und spült schließlich mit 1500 ml Luft von 200 ml/min. Die Absorptionsröhren werden sofort, obwohl noch warm, gewogen. Bei schwer verbrennlichen Substanzen benutzt man zusätzlich 250 ml Sauerstoff zur Verbrennung. Eine Analyse ist binnen 20—25 min beendet. Die Ergebnisse sind nach den mitgeteilten Belegen ausgezeichnet.

Das vorstehende Schnellverfahren ist nach O. G. Backeberg und S. S. Israelstam[3] mit entsprechenden Abänderungen auch zur *Mikro- und Halbmikroelementaranalyse* geeignet. Bei Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen muß aber hier für die Zersetzung der Stickoxyde gesorgt werden. Das geschieht mit Hilfe einer Spirale aus reduziertem Kupfer, die zwischen Kupferoxydschicht und Schiffchen eingeschoben wird. Man verbrennt bei der Mikroausführung in einem Luft- oder Sauerstoffstrom von 10 ml/min, bei der Halbmikroausführung mit einem Gasstrom von 20 ml/min. H. Freytag.

Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel wurde von N. Oda, M. Kubo und K. Norishima[4] durch Kombination des üblichen C-H-Bestimmungsverfahrens mit der Schwefelbestimmungs-

---

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1207—1209 (1952). Univ. Johannesburg, Süd-Afrika.

[2] J. Soc. chem. Ind. (London) **58**, 215 (1939).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1209—1214 (1952).

[4] J. Pharmac. Soc. Japan **72**, 1079 (1952) [Japanisch] (nach engl. Zus.fass. ref.). Takaoka Plant, Nihon Soda Co., Ltd., Toyama (Japan).

methode von G. L. Stragand und H. W. Safford[1] entwickelt. An das Verbrennungsrohr von Stragand und Safford ist mit Glasschliff ein PbO_2-Rohr angeschlossen. Darauf folgen die Absorptionsgefäße für H_2O und CO_2. Die Einwaagen sind auf die Hälfte der üblichen Menge herabgesetzt, ebenso die Analysendauer. Der Fehler beträgt für C, H und S $\pm$ 0,2%. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Arsen in organischen Stickstoffverbindungen vom Guanidintyp (z. B. N-Guanylarsanilsäure) modifiziert W. C. Stickler[2] das Verfahren von E. Schulek und P. V. Villecz[3] dadurch, daß er die doppelte Menge konzentrierte Schwefelsäure, aber weniger Wasserstoffperoxyd zur Zerstörung der organischen Substanz anwendet und Hydrazinsulfat, um Arsen zur 3wertigen Form zu reduzieren, in Lösung statt in fester Form zusetzt. Die Methode ist auch im Halbmikromaßstab zu benutzen. – Man versetzt 100—200 mg der zu prüfenden Substanz in einem Kjeldahl-Kolben mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure und nach Zugabe von 3 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd mit weiteren 10 ml Schwefelsäure. Durch mäßiges Erwärmen unter tropfenweisem Zusatz von Wasserstoffperoxyd (höchstens insgesamt 3—10 ml) beseitigt man jeden Gelbstich. Dann erhitzt man kräftig 1 Std lang bis SO_3-Dämpfe entweichen. Zu der auf 50° C abgekühlten Lösung fügt man eine Lösung von 150 mg Hydrazinsulfat in ungefähr 10 ml H_2O und kocht $^3/_4$—1 Std bis alles SO_2 ausgetrieben, der Hydrazinüberschuß vollständig zerstört ist. Die Lösung versetzt man nach Abkühlen mit 20 ml Wasser und 0,1 g Kaliumbromid und titriert sodann mit Standard-Kaliumbromatlösung, bis eine Gelbfarbung beim Auftreten von freiem Brom den Endpunkt anzeigt. Ein Indicator wird nicht zugesetzt. H. Zellner.

Zur Halogenbestimmung in gewissen organischen Verbindungen übertragen F. Buscarons und P. Mir[4] ihr früher veröffentlichtes Makroverfahren[5] auf die Halbmikroarbeitsweise. Man hydrolysiert die zu untersuchende Verbindung durch Erhitzen mit einer Lösung von KOH in Diäthylenglykol und bestimmt das entstandene Halogen-Ion nach Volhard, potentiometrisch oder — im Falle von Jodid — nach einem der bekannten Multiplikationsverfahren. Durch das Hydrolyseverfahren wird der Halogengehalt aliphatischer Verbindungen erfaßt. Bei aromatischen Verbindungen reagiert im allgemeinen nur das in Seitenketten vorhandene Halogen, in Ausnahmefällen auch solches, das durch die Gegenwart anderer Substituenten reaktionsfähiger geworden ist, z. B. das Chlor in Dinitrochlorbenzol oder in Hexachlorbenzol. In anderen Fällen können aliphatische und aromatische Halogenderivate voneinander getrennt werden. – *Ausführung.* Man pipettiert in das Einschmelzrohr, ohne die Wandung zu benetzen, etwas mehr als das Doppelte des berechneten Volumens einer ungefähr normalen Kaliumhydroxydlösung in Diäthylenglykol. Die Lösung soll das Rohr etwa zu einem Drittel füllen. Man wägt die zu untersuchende Probe (0,1—0,2 g) direkt in das so beschickte Rohr ein, schmelzt zu und erhitzt im Ölbad unter zeitweisem Schütteln 3 Std auf 150 bis 160° C. Nach dem Abkühlen löst man in einem Meßkolben in der 2—5fachen Menge Wasser, füllt zur Marke auf und bestimmt das Halogen-Ion in einem aliquoten Teil der mit Salpetersäure neutralisierten Lösung. W. Gottwald.

---

[1] Analyt. Chemistry **21**, 625 (1949); vgl. diese Z. **132**, 176, 299 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1219—1220 (1952). Columbia Univ., New York, N. Y.

[3] Diese Z. **76**, 81 (1928).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 185—190 (1952). Univ. Barcelona (Spanien).

[5] Buscarons, F., und P. Mir: An. Real. Soc. espaň. Física Quím. **1945**, 518; **1946**, 1065.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Atmosphärische Luft. *Zur potentiometrischen Ozonbestimmung in der Luft verwenden* J. N. Pring und G. M. Westrip[1] eine Kette: + Platindraht/3 n H_2SO_4 1 n KBr/3n H_2SO_4 gesättigt mit Hg_2SO_4/Hg —. Man leitet die mit Ozon beladene Luft durch die linke Halbzelle, wobei eine äquivalente Br_2-Menge gebildet wird, die nicht proportional dem Ozongehalt der Luft ist, weil sich ein Br_2-Bildungs- und Verdampfungsgleichgewicht einstellt. Herab von etwa 15 Teilen Ozon in 10^6 Teilen Luft bis zu 2 Teilen Ozon in 10^7 Teilen Luft hängt die Potentialdifferenz vom Ozongehalt nach folgender Formel ab: $E = 0{,}1995 + 0{,}0355 \log [O_3]$. (Die Ozonkonzentration ist ausgedrückt in Volumteilen je 10^6 Teilen Luft.) Der theoretisch berechenbare Koeffizient beträgt 0,029, dieser muß aber bei der Bestimmung durch den empirischen Faktor 0,0355 ersetzt werden. Die verwendete Schwefelsäure muß vor Gebrauch mit stark ozonhaltiger Luft gereinigt und dann von Ozon durch Erhitzen befreit werden. Außerdem soll man vor Beginn der Ozonbestimmung eine kleine Menge $KBrO_3$ zugeben und das gebildete Br_2 bei 90°C vertreiben. K. Brodersen.

Die Konstruktion und die Wirkungsweise eines automatischen Ozonanalysators beschreiben A. D. Kiffer und L. G. Dowell[2]. Die Messung beruht auf der starken Lichtabsorption des Ozons im Bereich zwischen 5600 und 6200 Å. Das Licht einer 100 Watt-Punktlichtlampe wird durch eine Linse parallel gerichtet und tritt dann durch eine Filterkombination (Schwerpunkt zwischen 565—610 mμ) in das 1200 lange, 38 mm weite Absorptionsrohr aus Borosilicatglas ein, das mit Einlaß- und Austrittstutzen versehen ist. Am anderen Ende des Rohres ist das Gehäuse der rotempfindlichen Photozelle befestigt. Zur Vermeidung von Streulichteffekten wird das Absorptionsrohr mit Aluminiumfolie umkleidet. Die Photozelle arbeitet mit einer 90 V-Batterie und ist über einen Regelwiderstand mit einem elektronischen Rekorder verbunden. Die Eichung erfolgt zunächst unter Durchleiten von Sauerstoff unter Normalbedingungen zur Einstellung auf den Skalenwert und dann durch steigende Zugaben von Ozon aus einem Ozonisator. Den Ozongehalt der Mischung bestimmt man gleichzeitig maßanalytisch nach der „neutralen" Kaliumjodidmethode[3]. Es können bei dieser Anordnung bis etwa 10 mol % Ozon bestimmt werden. Gehalte unter 0,5% lassen sich bei entsprechender Verlängerung des Absorptionsrohres ebenfalls bestimmen. Bei der Bestimmung von Gehalten über 11% ist das Rohr entsprechend zu kürzen und mit einem Schutzmantel zu umgeben, da diese Gemische zur Explosion neigen. Während des Betriebes ist von Zeit zu Zeit unter Durchleiten eines farblosen Gases (Luft N_2, O_2) der Skalenendwert des Rekorders zu überprüfen. Gefärbte Gase, Nebel und Stäube stören die Bestimmung und müssen bei der Eichung berücksichtigt werden. H. Pohl.

Für die Bestimmung von Schwefeldioxyd in der atmosphärischen Luft nach dem Prinzip der „chromometrischen Analyse"[4] ist nach G. D. Patterson jr. und M. G. Mellon[5] als farbänderndes Absorptionsmaterial mit Vanadat imprägniertes Silicagel anderen Materialien in bezug auf Empfindlichkeit der Anzeige überlegen.

[1] Nature (London) **170**, 530—531 (1952). Royal Institution, London W. 1.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1796—1798 (1952). Linde Air Prod. Co., Tonawanda, N.Y.

[3] C. M. Birdsall, A. C. Jenkins und E. Spadinger, Analyt. Chemistry **24**, 662 (1952); vgl. diese Z. **139**, 125 (1953). — A. Ladenburg und R. Quasig, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1184 (1901); vgl. diese Z. **40**, 602 (1901). — F. P. Treadwell und E. Z. Anneler, Z. anorg. allg. Chem. **48**, 86 (1905).

[4] Vgl. K. Grosskopf, Angew. Chem. **63**, 306 (1951); vgl. diese Z. **136**, 231 (1952).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1586—1590 (1952). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

Von den untersuchten Oxydationsmitteln, die bei Aufnahme von SO_2 ihre Farbe ändern, (Permanganat, Dichromat usw.) kommen außer Vanadat nur noch Perjodat und Jodat in Betracht. Brauchbare organische Verbindungen wurden nicht gefunden. Als Träger ist das nach M. SHEPHERD[1] gereinigte Silicagel dem ebenfalls geprüften Aluminiumoxyd überlegen. Leitet man die zu untersuchende Luft (bis zu 150 ml) in 1—2 min durch ein Röhrchen von 2—4 mm ⌀, das auf eine Länge von etwa 10 mm mit dem gekörnten gelben Vanadat-Silicagel gefüllt ist, so verursachen SO_2-Konzentrationen von 12—120 Teilen je Million Teile Luft Farbänderungen in Goldgelb bis Tiefgrün, an denen der SO_2-Gehalt geschätzt werden kann. H_2S und HCl geben ebenfalls Farbänderungen (in Braun bzw. Rot), CO reagiert nicht, NH_3 bleicht die gelbe Farbe des Gels. — Zur Herstellung des Vanadat-Silicagels verwendet man zweckmäßig für 2 ml Gel 20 ml gesättigte Ammoniumvanadatlösung. Entweder wird das auf 600° C erhitzte und dann in einem Exsiccator abgekühlte Gel mit der entsprechenden Menge Ammoniumvanadatlösung versetzt und zwischen 50—70° C getrocknet, oder das Gel befindet sich in einem Glasrohr, während von unten erwärmte, trockene Luft einströmt, so daß die einzelnen Teilchen im Glasrohr „tanzen". Man läßt dann von oben die entsprechende Menge Ammoniumvanadatlösung zutropfen. Diese Art der Zubereitung scheint eine gleichmäßigere Farbe zu gewährleisten, gleichzeitig wird eine größere Empfindlichkeit gegenüber niederen SO_2-Konzentrationen erreicht. Ein ebenfalls befriedigend arbeitendes Gel kann man erhalten, wenn man 2 ml Silicagel mit 10 ml gesättigter Ammoniumvanadatlösung, die etwa 10 Tropfen gesättigte Ammoniumchloridlösung enthält, bei 60° C trocknet. Alterung spielt bei den Vanadat-Silicagelen keine Rolle, die Empfindlichkeit läßt selbst nach 9monatiger Lagerung nicht nach, eine langsame Zersetzung findet bei Temperaturen über 80—90° C statt. — Silicagele, präpariert mit Perjodat (2 ml Silicagel mit 10—15 ml gesättigter Perjodatlösung bei 60° C getrocknet), sind in bezug auf Farbänderung und Stabilität etwas besser als Jodatgele. Ein solches Gel sprach auf 100 ml Luft mit 5 T. SO_2 je Million an, die erhaltene rosa Farbe ging jedoch nach 15 min wieder in weiß über. H. SCHMIDT.

Analysen von Stadtgas bzw. Gasgemischen ähnlicher Zusammensetzung lassen sich sehr schnell (in etwa 3 min) mit Hilfe einer dynamischen Methode durchführen[2]. Das zu analysierende Gasgemisch passiert eine Reihe von sehr genau anzeigenden Gasbüretten, wobei vor jeder folgenden Bürette ein Bestandteil entfernt wird. Bei dieser (von der Griffin und Tatlok, Ltd. hergestellten) Apparatur werden die schon lange bekannten sogenannten Seifenfilmmesser verwandt, die in neuerer Zeit soweit verbessert werden konnten, daß nun eine Meßgenauigkeit von $\pm 0{,}1\%$ erreicht wird. Abgesehen von dieser guten Meßgenauigkeit und der großen Zeitersparnis gegenüber statischen Methoden sind als weitere Vorteile zu nennen: keine Verwendung von Quecksilber, keine Temperatur- und Druckkorrekturen, keine durch Absorption an Gummi bedingten Fehler usw. Allgemein genügen 1500 bis 2000 ml Gas, um die Apparatur auszuspülen und mehrere Analysen durchzuführen. In Abb. 1 (S. 64) ist die Grundeinheit einer solchen Apparatur schematisch dargestellt. Das zu untersuchende Gas strömt unter konstantem Druck von links in die Apparatur. Durch Glashahn *S* und Glasrohr *M* wird das Gas in den Gaswäscher *N*, oder durch Drehen von Glashahn *S* um 90° durch Glasrohr *L* in den Gasmesser geleitet. Ein Druck auf den Gummiball *P* am Boden des Gasmessers bewirkt die Bildung einer

[1] Analyt. Chemistry **19**, 77 (1947). U.S.Patent 2487077 (1949).

[2] Metallurgia (Manchester) **47**, 158—160 (1953). Gas Light & Coke Co., London. — Vgl. W. J. GOODERHAM, Analyst (London) **72**, 520 (1947); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 452 (1948); Brit. Pat. 489117. DONNELLY and BROADBENT, J. Soc. chem. Ind. **69**, 527 (1950).

sich über den Querschnitt des Meßrohres spannenden Seifenhaut, welche von dem durch L kommenden Gas aufwärts gedrückt wird. Eine genau bestimmte Gasmenge bewegt sich so im Wäscher N aufwärts, wobei im Gegenstrom eine Reagenslösung selektiv einen Gasbestandteil absorbiert. Das verbleibende Gas strömt durch K' in eine 2. Gasbürette, wo das Volumen wieder genau bestimmt wird. Durch Hintereinanderschalten solcher Einheiten läßt sich nun ein vollständiges System aufbauen, wobei jeder Wäscher mit einem spezifischen Absorbens für einen gegebenen Bestandteil berieselt wird. Alle reaktionsfähigen Gasbestandteile werden so entfernt. Die Volumänderung bzw. die Bewegung der Seifenhaut in aufeinanderfolgenden Gasmessern gestattet die Ablesung und Berechnung des Prozentgehaltes jedes Bestandteiles. Die Verf. zeichnen außerdem im Original das Strömungsdiagramm eines Apparates zur Analyse von Stadtgas, dessen Arbeitsweise im einzelnen beschrieben wird. Gasgemische anderer Zusammensetzung lassen sich durch entsprechende Zusammenstellung der Apparatur ebenso analysieren. H. Schmidt.

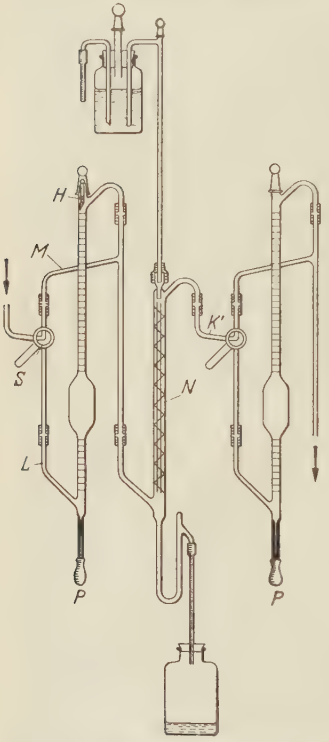


Abb. 1. Schematische Darstellung der Grundeinheit zur Gasanalyse mittels der Seifenfilmtechnik nach Goederham.

Für die Bestimmung von leichten Kohlenwasserstoffen in Kühlwasser oder Dampfkondensaten der Butadienfabrikation geben L. A. Webber und C. E. Burks[1] ein einfach auszuführendes Verfahren an. Man bringt die zu untersuchende Wasserprobe (1000 ml oder mehr) in ein zylindrisches Glasgefäß, in das von unten her durch eine Sinterglasplatte reines CO_2-Gas (aus Trockeneis entwickelt) eingeleitet wird. Nach Durchtritt durch die Probe wird das Gas in ein Absorptionsgefäß mit darüber angeordneter Gasbürette geleitet, die beide mit 46%iger Kalilauge gefüllt sind. Die Kohlenwasserstoffe sammeln sich über der Lauge an. Wenn die Gasmenge nicht mehr zunimmt, liest man das Volumen in bekannter Art ab und bringt passende Korrekturen für die Wasserdampftension und für etwaige Verunreinigungen des verwendeten CO_2-Gases an. Wenn die Art des zu bestimmenden Gases bekannt ist, kann man auf das Gewicht umrechnen. Andernfalls sammelt man hinreichende Mengen des Gases an und stellt die Zusammensetzung im Orsat-Apparat, durch fraktionierte Destillation, Spektrophotometrie oder Dichtemessung fest. Der für die Durchführung der Bestimmung dienende Apparat ist in der Originalarbeit abgebildet. W. Gottwald.

Zur Bestimmung kleiner Reste an C_4-Kohlenwasserstoffen in den Absorptionsflüssigkeiten der Butadienfabrikation (Naphtha von Siedebereich 150—200° C oder Furfurol, Sp. 162° C) entwickelte R. E. Hyzer[2] ein schnell ausführbares Destilla-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1086—1087 (1952). Phillips Chemical Co., Borger, Tex. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1093—1094 (1952). Sinclair Rubber Inc., Houston, Tex. (USA).

tionsverfahren. Der Apparat besteht aus einem 500 ml fassenden Destillationskolben mit eingeschliffener Destillierkolonne, die an ihrem oberen Ende mit einem wassergekühlten Rückflußkühler („kaltem Finger") verbunden ist. Die Kolonne ist mit kleinen RASCHIGringen (1 mm Glasröhren) gefüllt und von einem evakuierten Glasmantel umgeben. Der Rückflußkühler besitzt einen kleinen Dampfraum und so große Oberfläche, daß Äthanoldampf sicher kondensiert wird. Als Vorlage dient ein mit Trockeneis-Aceton gekühltes Zentrifugierrohr, das am unteren Ende bis 1,5 ml eine 0,1 ml-Teilung besitzt. — Man bringt in den evakuierten Kolben 250 ml Probe und läßt 50 ml denaturierten Äthylalkohol zufließen, der als Flüssigkeit von mittlerem Siedepunkt zum Austreiben der C_4-Kohlenwasserstoffe aus den hochsiedenden Absorptionsölen dient. Die Destillation erfolgt unter Atmosphärendruck bei allmählich gesteigerter Wärmezufuhr, bis am Rückflußkühler Tropfenbildung beobachtet wird. 1 min später wird das Erhitzen unterbrochen, die Vorlage aus dem Kältebad genommen und das Volumen des Destillates abgelesen, bevor die Temperatur merklich ansteigt. Zur Korrektur auf Raumtemperatur multipliziert man das abgelesene Volumen mit dem Faktor 1,4. Die gesamte Operation kann in 15 min durchgeführt werden. In synthetischen Proben wurden die zu Naphtha zugesetzten Mengen n-Butan sehr genau wiedergefunden. W. GOTTWALD.

Zur Bestimmung der Acetylene in Butadien benutzt R. E. HYZER[1] das bekannte Verfahren, das darauf beruht, daß man die Probe durch alkoholische $AgNO_3$-Lösung leitet und die durch Reaktion der Acetylene mit $AgNO_3$ entstandene freie Salpetersäure mit Standardalkalilauge titriert. Es wird ein Apparat beschrieben, der die Bestimmung rasch (in 10 min) durchzuführen gestattet. Er besteht aus einem geeichten Behälter für die Gasprobe von etwa 1200 ml Inhalt, der oben und unten mit Dreiwegehahnen verschlossen ist. Man füllt ihn mit dem zu untersuchenden Gas, liest die Temperatur und den Barometerstand ab und drückt das Gas dann mit Hilfe von Stickstoff durch 100 ml einer 5%igen alkoholischen $AgNO_3$-Lösung, die sich in einer Rohre von 18 mm ⌀ und etwa 90 cm Höhe befindet. Die Titration erfolgt mit 0,05 n NaOH-Lösung unter Verwendung eines Methylrot-Methylenblaumischindicators. In einem Leerversuch bestimmt man den Laugenverbrauch der verwendeten $AgNO_3$-Lösung und des Lösungswassers. Bis zu 3% Acetylene können bestimmt werden. W. GOTTWALD.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Wasser auf spektroskopischem Wege gründen H. J. MOROWITZ und H. P. BRODA[2] auf die Veränderung des H : D-Verhältnisses einer Mischung von gewöhnlichem und schwerem Wasser durch Verdünnung mit dem H_2O der Probe, die im übrigen aber keinen leicht austauschbaren Wasserstoff enthalten darf. Man erwärmt z. B. 0,7 g eines kristallwasserhaltigen Salzes ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$) mit 1 g einer Mischung von 99% D_2O + 1% H_2O und bestimmt das Intensitätsverhältnis der Dβ-Linie (4860,0 Å) zur Hβ-Linie (4861,3 Å) im Vergleich zu demselben Verhältnis bei der ursprünglichen D_2O : H_2O (99 : 1)-Mischung, wobei man das Dampfgemisch in einer elektrodelosen Hochfrequenzentladung zum Leuchten anregt. Bezeichnet man das Molverhältnis von normalem und schwerem Wasser in der „Reagens"-Mischung mit r, in der Analysenmischung mit R, das „Reagens"-Volumen in ml mit V und die Substanzeinwaage in g mit M, so errechnet sich der Wassergehalt f der Substanz nach der Näherungsformel $f = \frac{(R - r) \cdot V}{(1 - r) \cdot M}$. Die Ergebnisse sind bisher nur auf 3% genau, weil der Druck während der Entladung noch zu sehr schwankt. F. NEUMANN.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1092—1093 (1952). Sinclair Rubber Inc., Houston, Tex. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1657—1658 (1952). Nat. Bur. Standards, Washington.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes von flüssigem Ammoniak durch Titration mit dem KARL-FISCHER-Reagens wird von H. W. HODGSON und J. H. GLOVER[1] beschrieben. Das Ammoniak muß vor der Titration entfernt werden. Dies geschieht durch Verdampfen bei der Temperatur von siedendem Äthyläther. Zugabe von Äthylenglykol verhindert dabei praktisch vollständig die Mitverflüchtigung von Wasser. — *Ausführung.* Das zu untersuchende flüssige Ammoniak wird in den mit zwei Nadelventilen versehenen, 2 l fassenden Stahlzylinder (Abb. 1) eingefüllt. Die Röhre *A* (27 × 2,5 cm) aus Pyrexglas besitzt knapp unterhalb des Seitenarms eine Marke, welche einem Inhalt von 12 ml entspricht. Vor Beginn der Analyse kühlt man das Rohr *B* mit fester Kohlensäure-Aceton und reduziert den Druck auf 40 mm Quecksilber, so daß etwa in *A* vorhandene Feuchtigkeitsspuren nach *B* übergeführt werden. Nach Wiederherstellung des Atmosphärendrucks führt man 2 ml Äthylenglykol mit weniger als 0,1% Wassergehalt in die Röhre *A* ein, kühlt mit Aceton-fester Kohlensäure auf —78° C und läßt dann aus dem Stahlzylinder flüssiges Ammoniak bis zur Marke einfließen. Hierauf ersetzt man das Kältebad durch das Ätherdampfbad (Becherglas mit Äther auf elektrischer Heizplatte) und erniedrigt den Druck auf etwa 650 mm. Wenn die Hauptmenge Ammoniak verdampft und durch die Pumpe entfernt ist, erniedrigt man zur Entfernung des Restes den Druck auf 150 mm. Nach 15 min bringt man wieder auf Atmosphärendruck, nimmt die Röhre *A* ab und fügt zum Inhalt 10 ml 10%ige Essigsäurelösung in Methanol, die man unmittelbar vorher mit KARL-FISCHER-Reagens austitriert hat. Hierauf verschließt man die Röhre mit einem Kork, durch dessen 2 Bohrungen ein Rührer und das Auslaufrohr der Bürette eingeführt werden und titriert mit FISCHER-Reagens zu Ende. Alsdann setzt man noch 2 ml Äthylenglykol zu, die man ebenfalls austitriert (Blindwert). Das Wasseräquivalent des FISCHER-Reagenses wird wie üblich bestimmt. Bei Zusatzversuchen von 0,01 bis 0,86% Wasser zu flüssigem Ammoniak wurden die zugesetzten Mengen innerhalb weniger hundertstel Prozente wiedergefunden. W. GOTTWALD.

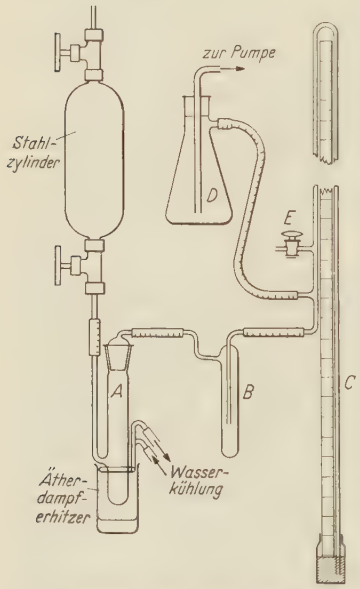


Abb. 1. Apparat zur Wasserbestimmung in flüssigem Ammoniak nach HODGSON und GLOVER.

Zum Nachweis der Begleitmetalle in Silberlegierungen beschreibt V. ŠILHANOVÁ[2] ein „zerstörungsfreies" Verfahren. Berücksichtigt werden die Metalle Cu, Cd, Zn, Al, Ni, Co, Sn und Fe. Die Nachweise erfolgen meist durch die bekannten Tüpfelreaktionen nach FEIGL. — Man bringt auf die Oberfläche des zu prüfenden Gegenstandes 1—2 Tropfen Salpetersäure (D 1,2), läßt 1—2 min einwirken und überträgt die Lösung dann auf eine Tüpfelplatte. Von dieser Lösung entnimmt man mit einer Capillarpipette Anteile zur Prüfung auf die einzelnen Metalle. *Kupfer* wird

[1] Analyst (London) **77**, 74—77 (1952). British Oxygen Comp. Ltd., London S.W. 19.

[2] Chem. Listy **47**, 742—743 (1953) [Tschechisch]. Probieramt Prag.

durch Auftüpfeln auf ein mit 1%iger alkoholischer Lösung von Rubeanwasserstoff getränktes Filterpapier an der braungrünen Färbung erkannt, die am Rande des dunkelbraunen Silberflecks entsteht. *Cadmium* wird chromatographisch als Sulfid nachgewiesen[1], nachdem man das störende Silber vorher durch Fällen mit Kupfer entfernt hat. Etwa anwesendes Eisen wird durch Abzentrifugieren aus ammoniakalischer Lösung entfernt. *Zink* trennt man von den anderen Metallen mit überschüssiger Lauge, fällt auf dem Papier mit Ammoniumsulfid, entfernt den Fällungsmittelüberschuß mit einem Tropfen Wasser und färbt den weißen ZnS-Fleck durch Aufgabe eines Tropfens Silbernitratlösung. 3 μg Zn können in 0,005 ml nachgewiesen werden. *Aluminium* wird mit Alizarinsulfonat nachgewiesen. Die störenden Metalle (Fe, Co, Cu) werden zuvor mit Cyanoferrat(II) gefällt. Zum *Nickelnachweis* bringt man auf die Tüpfelplatte 1 Tr. Probe, 1 Tr. 2 n Salzsäure, 1 Tr. Wasserstoffperoxyd und 2 Tr. gesättigter Na_2CO_3-Lösung. Ein Tropfen dieser Mischung wird auf mit 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung getränktes Papier gebracht. Man hält in Ammoniakdämpfe und erkennt Ni an dem braunen Fleck mit rotem Ring. Vor dem *Kobaltnachweis* mit α-Nitroso-β-naphthol (braunroter Fleck) maskiert man Eisen mit Phosphat. Kupfer wird in unlösliches Kupfer(I)-jodid übergeführt, frei gewordenes Jod mit Thiosulfat reduziert. *Zinn* bildet beim Behandeln der Legierung mit Salpetersäure unlösliche Metazinnsäure. Man löst sie in Salzsäure, reduziert mit Fe oder Mg zu Sn^{2+} und identifiziert mit Phosphormolybdänsäure als Molybdänblaufleck. Der *Eisennachweis* erfolgt als Berliner Blau oder als Rhodanid. A. Kurtenacker.

Magnesiumlegierungen. *Zur Bestimmung kleiner Zirkoniumgehalte* entwickelt G. B. Wengert[2] ein photometrisches Verfahren, das auf der Reaktion mit Alizarin S beruht. Die Farbmessungen erfolgten im Beckman-Spektrophotometer Mod. B. mit 40 mm-Spezialküvette bei 510 mμ. *Ausführung.* Man löst 1,5—2,0 g der Magnesiumlegierung nach Zugabe von 25 ml Wasser in genügend Salzsäure, filtriert und füllt das Filtrat nach Zusatz von 10 ml konz. Salzsäure auf 500 ml auf. Das abfiltrierte ungelöste Zirkon wird bei 950° C 30 min lang im Porzellantiegel geglüht und danach mit 1 g $KHSO_4$ aufgeschlossen. Die Schmelze löst man in 100 ml Wasser unter Zusatz von 1 ml konz. Salzsäure und 1 ml 2,5%iger Eisen(III)-chloridlösung. Das Zirkon wird mit dem Eisenhydroxyd als Sammler durch Ammoniak ausgefällt. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man mit 10 ml heißer Salzsäure 1:1 vom Filter in einen 250 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Von beiden Kolben entnimmt man aliquote Teile in 100 ml-Meßkolben, so daß etwa 0,1—0,3 mg Zirkonium enthalten sind und fügt 5,0 ml wäßrige 0,05%ige Alizarinrot S-Lösung zu. Die Salzsäuremenge ergänzt man soweit, daß sie etwa 0,1 n ist. Daneben setzt man einen Chemikalienblindwert an und läßt 15 min bis zur vollen Farbentwicklung stehen. Die Messung der 2—3 Tage beständigen Färbung erfolgt gegen den Blindwert bei 510 mμ. Zur Aufstellung der Eichkurve dienen Zirkontest-Lösungen mit 0,356 g $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ und 100 ml konz. Salzsäure im Liter. Die photometrisch gefundenen Werte stimmen mit den gravimetrisch ermittelten auf 0,00 bis 0,03% Zr überein (bei Gesamtgehalten von 0,03—0,9% Zr). Folgende Elemente stören in 100 ml Lösung nicht: Al, Cu, Mn, Fe, bis 5 mg; Pb, Ni, seltene Erden bis 10 mg; Zn bis 18 mg; Th bis 40 mg und Mg bis 500 mg. H. Pohl.

Zur gravimetrischen Bestimmung von Thorium und seltenen Erden in Magnesiumlegierungen trennen G. B. Wengert, R. C. Walker, M. F. Loucks und V. A. Stenger[3] zunächst durch Fällung mittels Benzoesäure Thorium und Zirkonium von

[1] Vgl. A. Okáč und P. Černý: Chem. Listy 46, 14 (1952); vgl. diese Z. 137, 448 (1952/53).

[2] Analyt. Chemistry 24, 1449—1451 (1952). Dow Chem. Co., Midland, Mich. (USA).

[3] Analyt. Chemistry 24, 1636—1638 (1952). The Dow Chem. Co., Midland, Mich.

den anderen Elementen, sodann durch Fällung mit sebacinsaurem Ammonium die seltenen Erden durch Magnesium und Zink. — *Arbeitsweise.* Von der Magnesiumlegierung wägt man so viel ab, daß sie an Thorium und seltenen Erden je 10—100 mg enthält. In einem 400 ml-Becher löst man sie mit konzentrierter Salzsäure und 50 ml Wasser, kocht und filtriert nach dem Abkühlen. Der hauptsächlich aus Zirkonium bestehende Rückstand kann meist vernachlässigt werden. Nur bei genauer Analyse wird er verascht, nach Bisulfatschmelze in wäßriger Salzsäure gelöst und die Lösung mit dem ersten Filtrat vereinigt. Man bringt nun auf etwa 100 ml, versetzt mit zwei Tropfen Bromphenolblaulösung und mit Ammoniaklösung (1 : 4) bzw. Salzsäure (1 : 4), bis der Indicator eben noch sauer umschlägt. Zur Reduktion von Cer fügt man 10 ml frisch bereiteter 2%iger Sulfitlösung von p_H 2,4 zu, sodann 10 g Ammoniumchlorid. In die zum Kochen erhitzte Lösung gießt man unter Umrühren 100 ml heiße 2%ige Lösung von Benzoesäure. Nach weiteren 10 m in Kochen läßt man absitzen, filtriert und wäscht mit heißer 0,25%iger Benzoesäurelösung. Der Filterrückstand wird nach dem Veraschen als Thoriumoxyd gewogen. Sind noch Zirkonium, Eisen und Aluminium enthalten, so wird der Rückstand in 10 ml heißer Salzsäure (1 : 4) und 75 ml heißem Wasser gelöst, die Lösung heiß mit 25 ml gesättigter Oxalsäurelösung gefällt, nach Stehen über Nacht filtriert und der Niederschlag bei 950° C geglüht und als reines Thoriumoxyd gewogen. Das Filtrat von der Benzoesäurefällung engt man auf 250 ml ein, neutralisiert mit starkem Ammoniak und stellt auf p_H 7,5—8,5, bei Anwesenheit von Zink auf p_H 8,5—9,5 ein. Unter Rühren gibt man 20 ml einer filtrierten Sebacinatlösung zu, die 50 g Sebacinsäure und 400 ml konzentriertes Ammoniak im Liter enthält. Nach 15 min langem Stehen filtriert man und wäscht mit heißem Ammoniak (10 ml konzentrierte Lösung auf 500 ml verdünnt, im Falle der Anwesenheit von Zink zusätzlich mit 20 ml Ammoniak [1 : 1] verdünnt). Der Niederschlag wird $^1/_2$ Std bei 950° C geglüht und in 1,5 ml konzentrierter Salpetersäure und 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd heiß gelöst. Man bringt die Lösung mit Wasser auf etwa 75 ml und fügt unter Umrühren 25 ml gesättigte Oxalsäurelösung zu, erhitzt $^1/_2$ Std auf dem Dampfbad und läßt dann über Nacht stehen. Hernach filtriert man die eisgekühlte Fällung und wäscht sie gründlich mit Oxalsäure (70 ml der gesättigten Lösung auf 500 ml verdünnt) nach. Nach dem Trocknen glüht man bei 950° C zur Gewichtskonstanz und berechnet daraus die Summe, oder, falls ihre anteilmäßige Menge bekannt ist, die Prozente der einzelnen seltenen Erden. — Bei Abwesenheit von Thorium ergibt sich eine entsprechende Vereinfachung des Verfahrens. H. Zellner.

Für die Bestimmung von Mikromengen Eisen und Aluminium in metallischem Calcium beschreiben W. Sprain und Ch. V. Banks[1] ein einfaches spektrophotometrisches Verfahren. Die Eisenbestimmung erfolgt durch Farbmessung der rötlichorangefarbenen Eisen(II)-verbindung mit 1,10-Phenanthrolin, die Aluminiumbestimmung kann unmittelbar angeschlossen werden, indem man mit Oxin in Chloroformlösung extrahiert und die gelbe Farbe der Lösung mißt. Eisen wirkt bei dieser Bestimmung nicht störend, da es in Form des Phenanthrolinkomplexes in der wäßrigen Phase bleibt. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich von 20 bis 200 μg Fe/100 ml und 10—60 μg Al 50 ml erfüllt. 1 g Ca, ferner kleinere Mengen von Cr^{III}, Mn^{II} und Mg stören die Bestimmungen nicht. Der Fehler für die Aluminiumbestimmung wird bei Anwendung von 20—60 μg Al neben 100 μg Fe mit max. $\pm$ 3% vom Sollwert angegeben. — *Ausführung.* 1 g Calciummetall wird vorsichtig mit 10 ml Wasser in einem bedeckten Becherglas gelöst und danach mit 6 ml konz. Salpetersäure zur restlosen Lösung des entstandenen Calciumhydroxydes versetzt. Man fügt

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 363—367 (1952). Atomic Energy Comm., Ames, Iowa (USA).

1 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung, 20 ml 0,1%ige 1,10-Phenanthrolinmonohydratlösung und 30 ml Pufferlösung (200 g Ammoniumacetat + 100 ml Eisessig im Liter) zu. Der p_H-Wert wird auf 5 eingestellt. Dann füllt man die Lösung auf 100 ml auf und setzt gleichzeitig eine Blindlösung mit den gleichen Chemikalienmengen an. Nach 30 min wird die orangerote Farbe des Eisen(II)-komplexes bei 515 mμ in 10 mm Schichtdicke gemessen. — Von der gemessenen Eisenlösung versetzt man 50 ml in einem 250 ml fassenden Scheidetrichter mit genau 10 ml Oxinlösung. (Die Lösung stellt man aus reinem Chloroform her, das nach C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington[1] mit dem gleichen Volumen einer in bezug auf Ammoniak und Ammoniumchlorid 2 molaren Lösung gewaschen, danach mit Wasser geschüttelt und anschließend destilliert worden ist. Das Chloroform wird durch Zusatz von 2% absol. Alkohol haltbar gemacht. Man setzt mit reinstem 8-Oxychinolin eine 1%ige Lösung an.) Die aluminiumhaltige Lösung schüttelt man 3 min. Nach der Phasentrennung wird der Chloroformextrakt in ein mit Glasstopfen verschließbares Kölbchen abgelassen, das 1 g wasserfreies Natriumsulfat enthält. Nachdem man den Extrakt 1 Std getrocknet hat, wird der gelbgefärbte Komplex gegen den gleichartig behandelten Extrakt des Blindansatzes bei 395 mμ in 10 mm Schichtdicke gemessen. Die Eichkurven werden mit wechselnden Mengen Eisen- bzw. Aluminiumtestlösungen unter Zusatz von Calciumchloridlösung in der gleichen Weise aufgestellt. H. Pohl.

Die Kohlenstoffbestimmung in metallischem Aluminium läßt sich nach H. Gotô und Sh. Takeyama[2] nicht durch direkte Verbrennung wie im Stahl durchführen, da der Schmelzpunkt des Aluminiums zu tief liegt und Kohlenstoff sich in der geschmolzenen Masse der Bestimmung entzieht. Mischungen des Al-Pulvers mit Oxydationsmitteln wie PbO_2 führen im Verbrennungsofen zu Explosionen. Die Verf. schlagen deshalb vor, zunächst die Metallprobe in 25%iger $FeCl_3$-Lösung zu lösen. Das dabei nach der Gleichung $Al_4C_3 + 12\,H_2O = 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4$ ent-

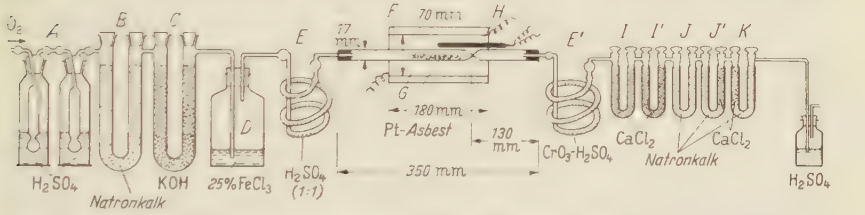


Abb. 1. Apparat zur Kohlenstoffbestimmung in Aluminiummetall nach Gotô und Takeyama.

stehende Methan wird an Platinasbest zu CO_2 und H_2O verbrannt, CO_2 wird wie üblich absorbiert und aus der Gewichtszunahme bestimmt. Der graphitische Kohlenstoff verbleibt im unlöslichen Rückstand und wird in bekannter Art verbrannt. *Arbeitsvorschrift.* In die Flasche *D* (Abb. 1), enthaltend 300 ml einer klarfiltrierten Lösung von 250 g $FeCl_3$ in 1000 ml Wasser, bringt man 1 – 3 g der geraspelten Probe, nachdem die gewogenen Absorptionsröhren *J* und *J'* angeschlossen wurden. Durch die Waschflaschen *A*, *B* und *C* wird Sauerstoff eingeleitet. Die Verbrennung erfolgt an Platinasbest in *G* bei 500° C. Das gebildete Wasser wird im Gefäß *E'* in Chromschwefelsäure und den anschließenden $CaCl_2$-Röhren absorbiert. Nach Beendigung der Zersetzung und Übertreiben der gebildeten Gase werden die

[1] Analyst (London) **71**, 432 (1946); vgl. diese Z. **128**, 331 (1948).

[2] Sci. Rep., Res. Inst., Tôhoku Univ. **5**, 159 (1953); Res. Inst. f. Iron, Steel and other Metals.

Absorptionsröhren J und J' wieder gewogen. Der Niederschlag in D wird zusammen mit der Lösung in einen Kolben übergespült (ein etwaiger Niederschlag wird mit Salzsäure gelöst) und mit kohlenstofffreiem Asbest versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wird durch einen Gooch-Tiegel filtriert, der Rückstand bei 105—110° C getrocknet und schließlich bei 700° C im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Methode wurde mit Erfolg an Aluminiumsorten verschiedener Herkunft angewendet. H. Kurtenacker.

Stahl. *Über die Bestimmung kleiner Mengen Stickstoff und Schwefel im Stahl* (0,002 — 0,015%) wird im Rahmen einer Diskussionstagung der American Chemical Society von einem Ausschuß unter der Leitung von H. F. Beeghly[1] ausführlich berichtet. — *Stickstoffbestimmung.* Es wird ausschließlich das Verfahren der Überführung des Stickstoffs in Ammoniak behandelt, das für Serienanalysen allein in Betracht kommt. Die Berichterstatter und Teilnehmer an der Diskussion kommen zu dem Ergebnis, daß eine einheitliche Arbeitsvorschrift für die Stickstoffbestimmung nicht gegeben werden kann, vielmehr muß die Arbeitsweise dem zu untersuchenden Material angepaßt werden. Als Lösungsmittel für einfache Kohlenstoffstähle, ferner für Legierungen von der Art des Ferrochroms kann Salzsäure (1:1) dienen. Höher legierte Stähle, Stellite, Nb-haltige Stähle werden mit Salzsäure-Flußsäure behandelt oder auch mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure. Im Nat. Bur. Stand. wird ein Halbmikroverfahren mit 0,5 g Stahleinwaage angewendet, bei welchem als Lösungsmittel 10 ml Schwefelsäure (1:2) mit Zusatz von 1—2 Tropfen Flußsäure und einigen Tropfen von stickstofffreiem Perhydrol dienen. Die Auflösung muß besonders bei Ti- und Nb-haltigen Stählen sorgfältig durchgeführt werden, wenn man zu niedrige Werte vermeiden will. Das Verfahren ist nicht zu empfehlen, wenn man die thermische Vorbehandlung des Stahls nicht kennt. Allgemein gilt, daß die häufig empfohlenen Zusätze zur Erhöhung der Siedetemperatur der Lösungssäure leicht Stickstoffverluste verursachen können. Als maximal zulässige Zusätze werden bei Anwendung von 20 ml Schwefelsäure 10 g K_2SO_4 und 1 g $CuSO_4$ (für 5 g Probe) angesehen. $CuSO_4$ kann auch durch metallisches Kupfer ersetzt werden. Die Anwendung von Selen als Katalysator scheint keine Vorteile zu bieten. Starke Oxydationsmittel (Perchlorsäure) verursachen Stickstoffverluste. Das Lösungswasser wird am einfachsten ammoniakfrei gemacht, indem man es über eine Ionenaustauschersäule fließen läßt, die 2 Teile Amberlite IRA 400 und 1 Teil Amberlite IR 120 enthält. Zur Ammoniakabsorption bei der Destillation können wie üblich Lösungen von Borsäure oder überschüssige titrierte Säure dienen, kleine Ammoniakmengen werden am einfachsten in 20—30 ml Wasser aufgefangen. Bei der Destillation wird die Wasserdampfdestillation bevorzugt. — Bei den *Bestimmungsmethoden des Schwefels* wird auf das gewichtsanalytische Verfahren als Bariumsulfat nach Auflösen der Probe in Salpetersäure und Reduktion des dreiwertigen Eisens mit metallischem Zink kurz hingewiesen, ebenso auf das gravimetrische Verfahren nach Auflösen in Kupferchloridlösung und Bestimmung des im unlöslichen Rückstand verbliebenen Schwefels durch Behandeln mit Kaliumchlorat-Salpetersäure und Fällung als Bariumsulfat. Die Entwicklungsmethode als Schwefelwasserstoff gibt bei einfachen Kohlenstoffstählen und einigen legierten Stählen gute Resultate, sie ist aber für Molybdän- und Titanstähle nicht anwendbar. Da das Verfahren empirisch ist, müssen die Einzelheiten der Arbeitsvorschriften genau eingehalten werden. (Eine Vorschrift ist im Original enthalten.) — Das Verbrennungsverfahren im Sauerstoffstrom hat die anderen Verfahren fast verdrängt, da es sehr rasch gut reproduzierbare Werte liefert. Der Anteil des Schwefels, der in SO_2 übergeführt und jodometrisch erfaßt wird, hängt von der Verbrennungstemperatur ab. Bei 1316° C

[1] Analyt. Chemistry **24**, 199—205 (1952).

sind es etwa 80%, bei 1400° C 90—91% und bei 1450—1510° C etwa 98% des Schwefelgehaltes. Bei der letzten Temperatur ist aber der Verschleiß an Verbrennungsrohren und Schiffchen bereits sehr groß, so daß das Verfahren kostspielig wird. Es wird trotzdem für Chromlegierungen angewendet, die Ti und Zr enthalten und die den Schwefel hartnäckig binden. Im allgemeinen wird die Temperatur von 1400° C als die zweckmäßigste angesehen. An Stelle der üblichen Widerstandsheizung kann die materialschonende Induktionsheizung dienen. Das Verbrennungsverfahren eignet sich für fast alle Eisenlegierungen, bei Ferrochrom ist Zusatz von Zinn als Beschleuniger der Verbrennung zu empfehlen. Zur Berechnung der Resultate dient ein empirischer Faktor, der von Zeit zu Zeit neu festgestellt werden muß. Auf die sehr eingehende Arbeitsvorschrift im Original zur Durchführung des Verfahrens sei hingewiesen. W. Gottwald.

R. H. A. Crawley[1] benutzt *zur Stickstoffbestimmung im Stahl* nach der Zersetzung der Nitride mit Säure die photometrische Bestimmung des entstandenen Ammoniaks mit Nessler-Reagens. Um gut reproduzierbare Ammoniakwerte zu erhalten, ist zur Ausschaltung von Trübungen der Zusatz eines Schutzkolloides (Gummi arabicum) zum Nessler-Reagens notwendig[2], ferner muß auf konstante Temperatur und auf Einhaltung einer bestimmten Zeit vor der Absorptionsmessung geachtet werden. Zur Absorptionsmessung diente das Spekker-Absorptiometer mit 40 mm-Küvetten und Violettfilter (420 mμ). *Ausführung.* Man löst 2 g Stahl in 20 ml 20%iger Schwefelsäure, fügt 2 g Kaliumhydrogensulfat zu, dampft bis zum Rauchen ein, erhitzt weitere 4 Std im bedeckten Gefäß und bringt nach dem Abkühlen die abgeschiedenen Salze in 100 ml Wasser soweit als möglich in Lösung (Chromsalze können ungelöst bleiben). Inzwischen beschickt man den 1 l fassenden Destillierkolben eines Destillationsapparates mit 400 ml Wasser und 25 g Natriumhydroxyd, destilliert im Wasserdampfstrom, bis sich 200 ml Destillat angesammelt haben, die man beseitigt, spült dann die Stahllösung mit möglichst wenig Wasser in den Destillierkolben und setzt die Destillation fort, bis neue 180 ml Destillat übergegangen sind. Man bringt das Destillat in einen 200 ml-Meßkolben, kühlt 5 min im Wasserbad von 20° C, versetzt mit 4 ml Gummi arabicum-Lösung und 4 ml Nessler-Reagens und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach 1stündigem Stehen im Thermostaten bei 20° C photometriert man bei 420 mμ. Ein Blindwert ist stets gleichzeitig anzusetzen. Zur Aufstellung der Eichkurve werden Lösungen von je 2 g stickstofffreier Stahl mit Ammoniumchloridlösung (1 ml = 10 μg Stickstoff) bis zu einem Gehalt von 0,025% N versetzt. *Lösung von Gummi arabicum*[2]. Man löst 20 g Gummi arabicum in 400 ml heißem Wasser, fügt nach dem Kühlen 20 g synthetischen Permutit zu, läßt absitzen und dekantiert. Zu der Lösung fügt man 20 ml Nessler-Reagens, läßt 72 Std absitzen, dekantiert und bewahrt in dunkler Flasche auf. — Nessler-*Reagens.* Man löst 35 g Kaliumjodid und 12,5 g Quecksilber(II)-chlorid in 200 ml Wasser, fügt eine Lösung von 120 g Kaliumhydroxyd in 120 ml Wasser, hierauf 10 ml gesätt. $HgCl_2$-Lösung zu, verdünnt zu 1 l, läßt 72 Std im Dunkeln absitzen, dekantiert und bewahrt in dunkler Flasche auf. H. Pohl.

Stickstoffbestimmungen in niedrig legierten Stählen behandelt H. F. Beeghly[3]. Im Anschluß an bereits veröffentlichte Arbeiten[4] wird der Einfluß der Tempe-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 63—67 (1952). Brit. Thomson-Huston Co., Ltd., Rugby (England).

[2] Snell, F. D., and C. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1095—1100 (1952). Jones & Laughlin Steel Corp., Pittsburgh, Pa. (USA).

[4] Beeghly, H. F.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 137 (1942). — Analyt. Chemistry **21**, 1513 (1949); vgl. diese Z. **133**, 228 (1951).

ratur und Zeit bei der Legierung auf die Stickstoffbestimmung in Legierungen mit Aluminium, Vanadium und Silicium beschrieben. Wegen der Inhomogenität dicker Proben sollen möglichst nur dünne Proben verwandt werden, sonst ergeben sich Unterschiede zwischen dem „löslichen" und den „Ester-Halogen"-Stickstoff. (Unter löslichem Stickstoff wird der nach dem Lösen der Legierung in Säure nach KJELDAHL abdestillierbare NH_3-Stickstoff verstanden, unter Ester-Halogen Stickstoff, der unter Verwendung von z. B. Methylacetat und Brom bestimmbare Stickstoff.) Aluminium, Silicium und Zirkon bilden lösliche Stickstoffverbindungen, die nicht in unlösliche durch thermische Behandlung verwandelt werden. Niob, Tantal, Titan und Vanadin bilden unlösliche Stickstoffverbindungen, die jedoch mit Ausnahme der bei Titan durch Erhitzen und schnelles Abkühlen in lösliche verwandelt werden. Eine Apparatur zur Gewinnung von NH_4-freiem Wasser mit Hilfe von Ionenaustauschern wird im Original beschrieben. K. BRODERSEN.

Mit der Bestimmung von nichtmetallischen Verbindungen in Metallen beschäftigt sich ebenfalls H. F. BEEGHLY[1]. Im ersten Teil der Veröffentlichung wird an Hand der Literatur (113 Zitate) ein ausführlicher und kritischer Überblick über die vier hauptsächlich in Frage kommenden Methoden zur Isolierung der nichtmetallischen Verbindungen (Oxyde, Nitride, Carbide, Sulfide) gegeben. Diese Methoden sind: Behandlung des Metalles mit einer wäßrigen Salzlösung eines Metalles von edlerem Charakter, wobei die nichtmetallischen Verbindungen unzersetzt zurückbleiben; Behandlung mit Halogenen; Behandlung mit anorganischen Säuren; Elektrolyse. Diese Methoden zur Isolierung können nur angewandt werden, wenn es sich um relativ stabile nichtmetallische Verbindungen handelt. Für weniger stabile Verbindungen wie Eisen(II)- und Mangan(II)-oxyde, sowie Sulfide im Stahl finden sich in der Literatur bis jetzt noch keine vollbefriedigenden Isolierungsmethoden. Die Isolierung von Stickstoffverbindungen, wie Aluminium-, Silicium- und Zirkoniumnitriden läßt sich mit den dafür besonders geeigneten Ester-Halogenreagenzien durchführen[2]. Im zweiten Teil der hier referierten Arbeit werden experimentelle Daten für die Trennung Metall-Stickstoffverbindungen von Stahl mit dem Ester-Halogenreagens gegeben. Es wird gezeigt, wie sich die Größenordnung der verschieden definierten Stickstoffwerte ändern kann auf Grund der wechselnden prozentualen Zusammensetzung eines Stahles, auf Grund der verschiedenen Legierungsbestandteile wie Vanadium, Silicium, Zirkonium, Titan, Molybdän, und bei ein und demselben Stahl auf Grund seiner verschiedenen thermischen Vorbehandlung. Wegen ausführlicher Zahlenangaben muß auf das Original verwiesen werden. H. SCHMIDT.

Für die Bestimmung von Zirkonium in Stählen empfehlen J. J. KLINGENBERG und R. A. PAPUCCI[3] das von R. E. OESPER und J. J. KLINGENBERG[4] beschriebene Fällungsverfahren mit p-Chlor- oder p-Brommandelsäure. — Man löst 3 g Probe (bei Gehalten über 0,25% Zr entsprechend weniger) in 40—50 ml Salzsäure (1 : 3), filtriert die erkaltete Lösung vom Rückstand und versetzt das Filtrat unter Umrühren mit 25 ml einer 0,1 m Lösung von Cl- oder Br-Mandelsäure. Man erwärmt 20 min auf 80—85° C, kühlt wieder ab und filtriert. Der Niederschlag wird etwa 10mal mit Wasser gewaschen, dann im Pt-Tiegel vorsichtig verascht, schließlich bei 1000° C geglüht und als ZrO_2 gewogen. Wenn beim Lösen des Stahls viel SiO_2 als Rückstand bleibt, muß dieser mit $KHSO_4$ geschmolzen werden, um eventuelles noch vorhandenes Zr zu erfassen. Die erkaltete Schmelze wird in Salzsäure (1 : 1)

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1713—1721 (1952). Jones und Laughlin Steel Corp., Pittsburgh, Pa (USA).

[2] Vgl. das vorhergehende Referat.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1861—1862 (1952). Xavier Univ., Cincinnati, Ohio (USA).

[4] Analyt. Chemistry **21**, 1509 (1949); vgl. diese Z. **131**, 446 (1950).

gelöst und mit dem ersten Filtrat vereinigt. Will man den mit Brommandelsäure erhaltenen Niederschlag direkt wägen, dann wird durch einen Filtertiegel filtriert, 10mal mit Wasser, 2mal mit 95%igem Alkohol gewaschen und 15 min bei 100° C getrocknet. Der Niederschlag enthält auf 1 Zr vier Reste der p-Brommandelsäure. — *Für die Bestimmung aller Bestandteile in Chromstählen* wird 1 g Probe in 15 ml 70%iger Perchlorsäure, die je 1 Tropfen konz. Salpeter- und Salzsäure enthält, gelöst. Man erhitzt, bis weiße Nebel von $HClO_4$ entweichen und am Rand des Becherglases rote Kristalle auftreten. Nach dem Abkühlen digeriert man mit 10 ml Wasser, verdünnt auf 100 ml und filtriert. Der Rückstand wird nach gutem Auswaschen, wie oben beschrieben, mit $KHSO_4$ aufgeschlossen und der salzsaure Auszug mit dem ersten Filtrat vereinigt. Man füllt auf 250 ml auf, bestimmt in 125 ml Cr, Mn, Ni, Mo und Fe und in den restlichen 125 ml Zr wie beschrieben. Wenn Se zugegen ist, hat der Niederschlag eine etwas braune Farbe, das Ergebnis wird dadurch aber nicht beeinflußt. G. Denk.

Erdöl. *Zur Dichtebestimmung von Petroleumfraktionen* mit Proben von ungefähr 0,2 ml modifizierten P. Gouverneur und H. van Dijk[1] die von J. Krutsch[2] zur Dichtebestimmung von wäßrigen Lösungen verwendete Apparatur, die auf dem Prinzip des Gleichgewichtes zweier Flüssigkeitssäulen beruht und gegenüber Pyknometern einige Vorteile aufweist. Über Aufbau der Apparatur, Arbeitsweise, Berechnung der Dichte und der Temperaturkorrektur sind im Original ausführliche Angaben gemacht. Außerdem wird gezeigt, daß die Viscosität der zu untersuchenden Probe die Anwendung dieser Methode einschränkt. Die durchschnittliche Differenz zwischen zwei Parallelbestimmungen (je 3 oder mehr Einzelbestimmungen) beträgt 0,0004 Dichteeinheiten, die durchschnittliche Abweichung von Pyknometerwerten — 0,0002 Einheiten. Eine Dichtebestimmung (3 Einzelbestimmungen) benötigt je nach Viscosität der Probe 20—40 min. H. Schmidt.

Metallspuren in rohem und fraktioniertem Erdöl bestimmen O. J. Milner, J. R. Glass, J. P. Kirchner und A. N. Yurick[3], indem sie die organische Substanz unter allmählicher Temperatursteigerung mit Zusatz von Schwefelsäure zerstören und Eisen mit o-Phenanthrolin, Nickel mit Dimethylglyoxim, Vanadium mit Phosphorwolframsäure und Kupfer polarographisch bestimmen. In Vorarbeiten haben sich die Verf. eingehend mit der Zerstörung der organischen Substanz und den dabei auftretenden Metallverlusten beschäftigt. Rohöl und Destillationsrückstände kann man trocken verbrennen, ohne daß nennenswerte Metallverluste auftreten. Bei niedrigsiedenden Erdölfraktionen erhält man dabei aber, offenbar wegen der Anwesenheit von flüchtigen organischen Metallverbindungen, erheblich zu niedrige Werte. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen zerstören die Verf. die organische Substanz bei allen Arten von Erdölproben auf folgende Weise. Man wendet möglichst mehrere hundert g zu einer Analyse an und vermischt sie in einem Porzellanbecher für je 1 g mit 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure, stellt in ein Aluminium-Luftbad über einer anfangs kalten Heizplatte und erhitzt von oben mit einer Infrarotlampe. Mit fortschreitender Zersetzung steigert man die Hitze der Lampe, damit ständig lebhaft Dämpfe entweichen, und erhitzt später auch noch mit der Heizplatte bis schließlich ein stark verkohlter trockener Rückstand bleibt. Man verbrennt die Kohle in einem Muffelofen bei 500° ± 25° C unter Überleiten von Sauerstoffgas. Will man den Aschengehalt bestimmen, so überführt man die Asche in einen Platintiegel und glüht weiter bei 750—825° C bis zur Gewichtskonstanz. Danach schmelzt

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 512—522 (1952). Koninkl. Shell-Lab., Amsterdam.

[2] Chemie-Ing.-Techn. **21**, 467 (1949).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1728—1732 (1952). Socony-Vacuum Lab., Paulsboro, N. J.

man die Asche mit 2 g Natriumhydrogensulfat ($KHSO_4$ würde die Vanadiumbestimmung stören), laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtriert und verdünnt auf 100 ml. War keine Aschenbestimmung vorhergegangen, so verrührt man den kohlefreien Rückstand im Porzellanbecher 15 min mit 10 ml verdünnter Salzsäure (1 : 1), filtriert und verdünnt ebenfalls auf 100 ml. Zur *Eisen*bestimmung pipettiert man davon ein 0,01—0,08 mg Fe enthaltendes Volumen in einen 25 ml-Meßkolben, titriert daneben ein gleiches Volumen mit 0,5 m Natriumacetatlösung bis zum Umschlag von Bromphenolblau, gibt in den Meßkolben 0,2 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung, 1 ml 0,1%ige o-Phenanthrolinlösung, dazu soviel Natriumacetatlösung, wie im Parallelansatz titriert war, verdünnt auf 25 ml und mißt die Lichtdurchlässigkeit bei 520 mμ. — Zur *Nickel*bestimmung verwendet man ein 0,0025—0,04 mg Ni enthaltendes Lösungsvolumen, verdünnt es auf etwa 15 ml, fügt 0,5 g Citronensäure (um Fe komplex in Lösung zu halten), 0,5 ml Jodlösung (6,4 g Jod + 12,5 g KJ in 500 ml), 3,0 ml konzentriertes Ammoniak und zuletzt 0,5 ml 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung hinzu, verdünnt auf 25 ml und mißt die Lichtdurchlässigkeit bei 540 mμ. — *Vanadium*. Das Lösungsvolumen soll zwischen 0,02 und 0,2 mg V enthalten. Salzsäure und Chloride müssen mit Schwefelsäure verjagt werden. Da auch Eisen stört, entfernt man es durch elektrolytische Abscheidung an einer ständig gerührten Quecksilberkathode in 15 min bei 5—6 Volt und 1—2 Amp. Das in Lösung gebliebene, aber reduzierte V oxydiert man in der Siedehitze wieder mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung und reduziert dessen Überschuß mit Salzsäure unter Kochen. Man verdünnt auf etwa 10 ml und fügt 2,5 ml 2,5 m Schwefelsäure, 0,8 ml 85%ige Phosphorsäure und 1,2 ml 0,5 m Natriumwolframatlösung hinzu, kocht auf, läßt abkühlen, verdünnt auf 25 ml und mißt nach spätestens einer Stunde die Lichtdurchlässigkeit bei 420 mμ. Zu allen spektrophotometrischen Messungen macht man Blindversuche mit den Reagenzien allein. — *Kupfer*. Aus einem 0,02—0,1 mg Cu enthaltenden Volumen der Lösung scheidet man das Kupfer zunächst auf einer Platindrahtkathode ab, indem man 1 ml konzentrierte Schwefelsäure, 15 ml Wasser und 4 ml 0,2 m Hydrazinsulfatlösung hinzugibt und unter Rühren mit einem Stickstoff- oder Luftstrom über Nacht bei 3 Volt elektrolysiert. Man löst das Kupfer in einer gewogenen mikropolarographischen Zelle mit wenig Salpetersäure vom Draht ab, verdampft zur Trockne, löst unter Erwärmen in 0,5 ml m Weinsäure und 0,4 ml Wasser, neutralisiert gegen Bromkresolpurpur mit 10 n Natronlauge, fügt 0,02 ml 0,25%ige Gelatinelösung und Wasser bis zum Gesamtgewicht der Füllung von 1,06 g hinzu und polarographiert. — Die Prüfung der Methode mit hochgereinigtem Erdöl unter Zusatz von bekannten Mengen der vier Metalle ergab verhältnismäßig gute Werte.

Mit den verschiedenen Möglichkeiten, Spurenmetalle in Erdölfraktionen zu bestimmen, befassen sich auch J. H. Karchmer und E. L. Gunn[1]. Am schnellsten zum Ziel führt die *Emissionsspektroskopie* ohne vorherige Veraschung der Probe, die dabei direkt in den Lichtbogen, den Funken oder in die Flamme eingeführt wird. Infolge von Schwierigkeiten, die hauptsächlich in der fehlenden elektrischen Leitfähigkeit des Erdöls liegen, sind aber die mit der Bogen- und Funkenspektroskopie erhaltenen Ergebnisse nur auf etwa $\pm$ 20% genau. Bessere, nämlich auf $\pm$ 10% bzw. bei höheren Aschegehalten sogar auf $\pm$ 5% genaue Werte erhält man bisher nur dann, wenn man die organischen Substanzen vor der spektroskopischen Untersuchung größtenteils und vor der colorimetrischen völlig zerstört. Die Bedingungen hierzu haben die Verf. eingehend untersucht. Abgesehen von einer möglichen Entmischung der Probe beim Stehen, falls Metalle oder ihre Verbindungen im Erdöl

[1] Analyt. Chemistry 24, 1733—1741 (1952). Humble Oil & Refining Co., Baytown, Tex. (USA).

nicht gelöst, sondern suspendiert sind, liegen die Hauptverlustquellen in der Verflüchtigung von Aschenbestandteilen durch zu hohe Temperatur und im mechanischen Mitreißen von Substanzteilchen durch die Flamme. Unter Verflüchtigung leiden vor allem die Chloride. In Form der Sulfate sind aber alle Metalle bei den praktisch in Betracht kommenden Temperaturen und Veraschungszeiten nicht flüchtig. Bei vorsichtiger Verbrennung sind die durch den Flammenstrom verursachten Verluste unbedeutend. — Soll die Gesamtasche auf 10% genau bestimmt werden, so ist die Probemenge so zu bemessen, daß wenigstens 3 mg Asche ausgewogen werden, also z. B. mindestens 300 g bei einem Aschegehalt von 0,001%; bei einer Mikrobestimmung reicht $^1/_{10}$ davon. Nach den Erfahrungen der Verf. genügt es, das Öl in einer Schale (am besten aus Platin) langsam abbrennen zu lassen, dabei gegen Ende mit einer Heizplatte zu erhitzen und den noch kohlehaltigen Rückstand in einem Muffelofen bei 500—550° C bis zur Gewichtskonstanz zu glühen. — *Zur colorimetrischen Bestimmung der einzelnen Metalle* läßt sich die Asche meist durch Erhitzen mit Salzsäure und Schwefelsäure lösen, wobei Kieselsäure und Silicate zurückbleiben, die man mit Flußsäure und Schwefelsäure zersetzt. Statt dessen kann man die Asche durch Schmelzen mit Pyrosulfat oder Soda und Salpeter aufschließen. *K und Na* lassen sich unmittelbar in der Aschenlösung *flammenphotometrisch* bestimmen. Die übrigen Metalle trennt man aber vorher zweckmäßigerweise in Gruppen. Man gießt die Lösung in wasserstoffperoxydhaltige Natronlauge, worin *Fe, Ni und Ti* als Hydroxyde ausfallen, während *V und Cr* als Vanadat und Chromat gelöst bleiben. Um Reste von eingeschlossenem V und Cr abzutrennen, muß der Hydroxydniederschlag in gleicher Weise umgefällt werden. Schließlich löst man die Hydroxyde in Säure, scheidet nach Zusatz von Citronensäure Ni mit Ammoniak und Dimethylglyoxim ab und bestimmt Fe und Ti im Filtrat auf bekannte Weise, z. B. Fe mit Rhodanid oder o-Phenanthrolin und Ti mit Wasserstoffperoxyd. Aus der V und Cr enthaltenden alkalischen Lösung entfernt man V mit 8-Oxychinolin und Extraktion mit Chloroform (Bestimmung mit Wasserstoffperoxyd oder Phosphorwolframsäure) und bestimmt zuletzt Cr mit Diphenylcarbazid. — Bei der indirekten spektrographischen Methode geht man von dem nach dem Abtrennen der flüchtigen organischen Bestandteile übrigbleibenden Destillationsrückstand (Koks) oder von der Asche aus und arbeitet nach bekannten Methoden weiter. F. Neumann.

Die Stickstoffbestimmung in Erdöl und Erdölprodukten bereitet infolge ihres Gehalts an heterocyklischen Stickstoffverbindungen bei Anwendung der Kjeldahl-Methode Schwierigkeiten. Nach J. Holowchak, G. E. C. Wear und E. L. Baldeschwieler[1] kann jedoch mit Erfolg die Methode von H. ter Meulen[2] angewendet werden. Das Verfahren besteht in der thermischen Zersetzung der Probe in Wasserstoffatmosphäre und Umwandlung des Stickstoffs in Ammoniak durch Leiten der Pyrolyseprodukte über einen Nickelkatalysator. Der von ter Meulen vorgeschlagene Katalysator hat den Nachteil, daß er bald wirkungslos wird und meist schon nach einmaliger Benutzung ersetzt werden muß. Die Verfasser empfehlen deshalb seinen Ersatz durch den von der I. G. Farbenindustrie entwickelten sogenannten Methan-Nickelmagnesiumkatalysator und außerdem die Anwendung des ebenfalls von der I. G. vorgeschlagenen doppelten Wasserstoffstromes, von dem der eine Teil für die Verdampfung und Pyrolyse, der andere für die Katalysereaktion dient. Die Herstellung des Ni-MgO-Katalysators konnte noch etwas verbessert werden, so daß eine Füllung nun für hunderte von Bestimmungen ausreicht. Die Genauigkeit der

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1754—1757 (1952). Esso Lab., Standard Oil Developm. Co., Linden, N.J. (USA).

[2] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **43**, 643 (1924); vgl. diese Z. **67**, 415 (1925/26).

Methode beträgt etwa ± 0,1% N absolut bzw. etwa ± 1% relativ. Das Verfahren ist besonders für kleine Stickstoffgehalte besser anwendbar als die Methode von DUMAS. — *Herstellung des Katalysators.* Zu einer Aufschwemmung von 125 g MgO in 1,25 l Wasser von 50° C wird eine 50° C warme Lösung von 400 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ in 4 l Wasser langsam unter Rühren zugefügt. Nach dem Absitzen filtriert man durch einen BÜCHNER-Trichter, wäscht unter Dekantieren bis fast zum Verschwinden der Nitratreaktion im Waschwasser, trocknet zunächst an der Luft auf Filterpapier, dann im Vakuum bei 100° C, zerkleinert auf Stücke von 6—8 mm und reduziert im Wasserstoffstrom bei 340—380° C. Hierauf zerkleinert man im Mörser und verwendet die Teile, die durch ein 4-Maschensieb durchgehen und von einem 8-

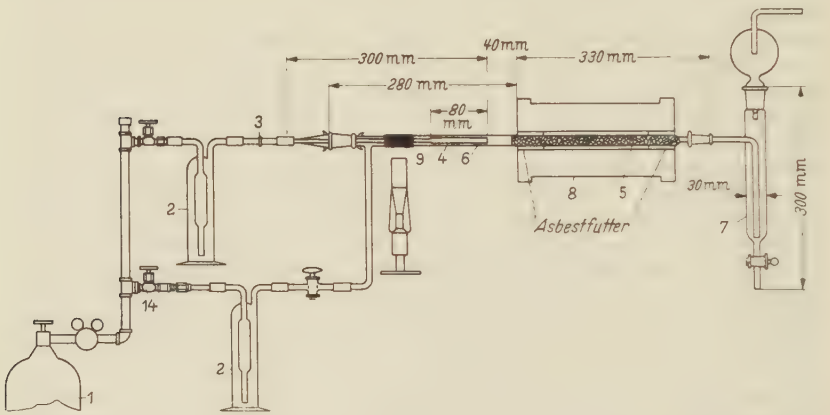


Abb. 1. Apparatur zur Stickstoffbestimmung nach HOLOWCHAK, WEAR und BALDESCHWIELER. *1* Wasserstoffflasche; *2* Blasenzähler mit 1:1 verd. H_2SO_4 oder Mineralöl; *3* 18/7-Kugelschliff; *4* Vergasungsröhre aus Quarz, 15 mm innerer ∅; *5* Katalysatorrohr aus Quarz, 12 mm innerer ∅, an jedem Ende mit Quarzwolle versehen. *6* Beschickungsröhre zur Aufnahme der Einwaagen, weiter Teil 80 mm lang, 8 mm äußerer ∅; *7* Absorber aus Borosilicatglas; *8* Elektrischer Ofen, 720 Watt; *9* Drahtnetz.

Maschensieb zurückgehalten werden. — *Bestimmung.* Man wägt für Stickstoffgehalte von weniger als 0,2% N 100—200 mg, für mehr als 1% N 50 mg Probe ein, überschichtet mit Nickelpulver und bringt in das innere Rohr *8* des Apparates (Abb. 1). Das Katalysatorrohr *7* wird während der Verbrennung auf 320° C gehalten. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs wird im Innenrohr auf 20 ml min, im Außenrohr auf 50 ml/min eingestellt. In die Vorlage gibt man 20 ml einer 4%igen Borsäurelösung mit 3 Tr. Methylpurpurindicator. Man pyrolysiert sorgfältig durch langsames Verschieben des Brenners und des Drahtnetzmantels. Das Erhitzen dauert 20—25 min und wird zur Sicherstellung völliger Zersetzung bei höherer Temperatur wiederholt. Ohne den Wasserstoffstrom abzustellen, überführt man den Inhalt der Vorlage in einen 200 ml-ERLENMEYER-Kolben, verdünnt mit Wasser auf etwa 75 ml und titriert mit 0,02 n oder 0,1 n Salzsäure bis zum Farbumschlag von Grün über Grau nach Purpur. Im Blindversuch verbraucht man 0,05—0,08 ml 0,02 n Säure. Unterhalb 0,2% befindliche Stickstoffgehalte bestimmt man am besten durch Neßlerisieren. In diesem Falle dient zum Auffangen des Ammoniaks 1 ml 0,02 n Säure, mit Wasser auf 20 ml verdünnt. Der Leerwert beträgt 1—3 μg Stickstoff.

H. FREYTAG.

Zur Bestimmung des Pyrrol-Stickstoffs in Erdöldestillaten benutzen R. B. Thompson, T. Symon und Ch. Wankat[1] die Bildung eines tief purpurfarbenen Komplexes, der erhalten wird durch Extraktion der Pyrrole aus den Destillaten mit Phosphorsäure und Essigsäure in Gegenwart von Ehrlichschem Reagens. (p-Dimethylaminobenzaldehyd). Die gefärbte Lösung besitzt ein Absorptionsmaximum bei 540 mμ, bei welchem aber das Beersche Gesetz nicht genau erfüllt ist. Die Verf. ziehen deshalb die Messung bei 570 mμ vor, wo die Werte auf $\pm$ 3% reproduzierbar sind. — *Arbeitsvorschrift:* 10 ml der Probe werden mit „Skellysolve C" oder n-Heptan auf 50 ml verdünnt und mit 5 ml einer Lösung von 0,4 g Dimethylaminobenzaldehyd in 100 ml 85%iger Phosphorsäure 3 min kräftig geschüttelt. Hierauf versetzt man mit 25 ml Eisessig und schüttelt nochmals 1 min. Man bringt die Säureschicht in einen 50 ml-Meßkolben, wäscht die Kohlenwasserstoffe mit 2,5 ml 85%iger Phosphorsäure nach, läßt diese dann ebenfalls in den Meßkolben ab und füllt mit Eisessig zur Marke auf. Bei Gegenwart von Pyrrolen entsteht sofort eine tiefe Purpurfärbung. In sehr seltenen Fällen entstehen andere Farbschattierungen; dann erhält man falsche Werte. Ein Blindversuch mit 5 ml 85%iger Phophorsäure anstatt der phosphorsauren Indicatorlösung wird gleichzeitig durchgeführt. Man mißt sofort bei 570 mμ, weil die Lösung schnell nachdunkelt. Die Farbe der zu untersuchenden Lösung ist mehrere Stunden beständig. Bezugssubstanz für die Aufstellung einer Eichkurve ist 2-Methylpyrrol, von den man 0,5785 g in Skellysolve C löst und auf 100 ml auffüllt (1 ml = 1 mg Pyrrolstickstoff). Das Verfahren wurde bisher für Destillate mit Siedepunkten bis 360° C angewandt. Bei Crackbenzinen kommen Fehler vor.

Zur Bestimmung von Kerosin in Kerosin-Benzin-Gemischen versetzt J. E. Bridges[2] 5 ml der Probe in einem verschlossenen Zylinder von 100 ml Inhalt mit einer 0,1%igen Lösung von Amaranth (Naphthylaminrot G) in etwa 95%igem Äthylalkohol, welche in Anteilen von je 0,25 ml hinzugefügt wird. (Der Farbstoff erleichtert das Erkennen der beiden Phasen.) Nach jedem Zusatz wird heftig geschüttelt. Zunächst trennt sich die Emulsion in Ruhe schnell in 2 Schichten, die sich bei weiterem Zusatz allmählich zu einer trüben Flüssigkeit vereinigen. Der Endpunkt ist erreicht, wenn 0,25 ml den Umschlag von trüb zu klar bewirken. Dieser „Mischungspunkt" hängt von 4 Faktoren ab: 1. vom Verhältnis Kerosin: Benzin, 2. vom Wassergehalt des benutzten Alkohols, 3. von der Temperatur, 4. von den vorliegenden Kerosin- bzw. Benzinsorten. Faktoren 2 und 4 werden festgelegt durch Eichung des alkoholischen Reagenses auf bekannte Mischungen der in der Analysenprobe vorliegenden Kerosin- und Benzinarten. Dieses rein empirische Verfahren ist also nicht anwendbar auf Mischungen unbekannter Herkunft. Temperaturunterschiede von 1° C zwischen Eichung und Bestimmung verursachen nur Abweichungen von etwa 0,25% vom scheinbaren Kerosingehalt, wenn dieser bis zu 20% beträgt. Darüber ist der Temperatureinfluß größer. Durch Eichung der alkoholischen Lösung unmittelbar vor einer Bestimmungsreihe kann der Temperatureinfluß ausgeschaltet werden. W. Schmieden.

Die Identifizierung der Molybdän- und Wolframoxyde, die durch Reduktion der Trioxyde mit dem entsprechenden Metall bei 700—1000° C im Vakuum entstehen und die technische Bedeutung haben, führten A. Magnéli, G. Andersson, Birgitta Blomberg und L. Kihlborg[3] mit Hilfe von Röntgenaufnahmen durch.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1465—1467 (1952). Universal Oil Prod. Co., Riverside, Ill. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1508—1509 (1952). Western Counties Lab., Bristol (England).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1998—2000 (1952). Univ. Uppsala (Schweden).

Für die Aufnahmen diente eine von HÄGG im Chemischen Institut der Universität Uppsala gebaute, für kleine Reflexionswinkel vorgesehene GUINIER-Kamera hohen Auflösungsvermögens. Die Röntgenbeugungsaufnahmen der als Pulver vorliegenden Oxydgemische erfolgten — nach vorherigen Eichung der Anordnung mit Natriumchlorid — unter Verwendung von Cu-Kα-Strahlung (λ = 1,5418 AE); sie wurden unter Zuhilfenahme von Einkristallaufnahmen nach dem Verfahren von HÄGG ausgewertet. Die Verf. konnten folgende Oxyde feststellen und ihre Netzebenenabstände messen: MoO_2 (monoklin); Mo_4O_{11} (orthorhombisch); Mo_8O_{23} (monoklin); Mo_9O_{26} (monoklin); MoO_3 (orthorhombisch); WO_2 (monoklin); $W_{18}O_{49}$ (monoklin); $W_{20}O_{58}$ (monoklin); WO_3 (triklin). W. SCHUHKNECHT.

Die Cellulosebestimmung nach A. G. NORMAN und S. H. JENKINS[1], die auf der wiederholten abwechselnden Einwirkung von Natriumsulfit und Natriumhypochlorit auf Faserrohstoffe beruht, hat E. BENNETT[2] durch Ersetzen der alkalischen Hypochloritbehandlungen durch solche mit Natriumchlorit ($NaClO_2$) und durch Zentrifugieren statt Filtrieren zwischen den einzelnen Stufen verkürzt und ihre Reproduzierbarkeit verbessert. *Ausführung.* 1 g gesiebtes, trockenes Pflanzenmaterial übergießt man in einem 100 ml-Zentrifugenglas mit 3 ml einer 20%igen Acetatpufferlösung von p_H 4,5, 5 ml einer 10%igen wäßrigen Natriumchloritlösung und 40 ml Wasser und erhitzt im Dampfbad auf 80° C. Nach 30 min gibt man weitere 5 ml Natriumchloritlösung hinzu und erhitzt unter öfterem Umrühren wieder 30 min. Man kühlt in kaltem Wasser, zentrifugiert und entfernt die Flüssigkeit durch Abgießen oder Absaugen, am besten mit einem Filterröhrchen mit Watte- oder Battistauflage, um Faserverluste zu vermeiden. Den Faserkuchen erhitzt man 10 min im siedenden Wasserbad mit 35 ml 6%iger Natriumsulfitlösung und 20 ml Wasser und zentrifugiert. Auf den Rückstand läßt man unter Vermeidung von direktem Sonnenlicht 10 min lang eine Mischung von 40 ml kaltem Wasser, 2 ml 20%iger Schwefelsäure und 5 ml Natriumhypochloritlösung mit 5,6% aktivem Cl einwirken. Es folgt eine Behandlung mit 30 ml Natriumsulfitlösung und 20 ml Wasser. Angesäuerte Hypochlorit- und neutrale Sulfitlösung läßt man weiter abwechselnd so oft auf die Fasern einwirken, bis durch Ausbleiben der Rotfärbung mit dem Sulfit (MÄULE-Reaktion) Ligninfreiheit angezeigt wird (meist genügt eine Wiederholung). Zum Schluß wird mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet, gewogen, verascht und das Aschegewicht abgezogen. — Die Ergebnisse sind gewöhnlich etwas höher als nach der Original-NORMAN-JENKINS-Methode, die Restligningehalte niedriger, die Pentosangehalte im Mittel gleich. F. NEUMANN.

Die Wertbestimmung von Entfärbungskohle ist noch wenig entwickelt. Angaben verschiedener Prüfungsstellen sind daher kaum miteinander vergleichbar. Für die Bedürfnisse der Stärkezuckerindustrie haben W. R. FETZER, E. K. CROSBY und C. E. ENGEL[3] sich mit der Ausarbeitung von Untersuchungsmethoden befaßt, um den Gebrauchswert von Kohlen verschiedenen Ursprungs und verschiedener Korngröße auf eine Testkohle zu beziehen. Zugrunde gelegt wird dabei eine 80%ige Entfärbung von Rohzuckersaft und angegeben wird diejenige Gewichtsmenge Kohle, die die gleiche Entfärbung bewirkt wie die Gewichtseinheit Testkohle. Ausgeführt wird die Prüfung entweder im Standverfahren, indem man eine gewogene Menge Kohle in einem gemessenen Volumen Zuckersaft rührt, oder im Perkolationsverfahren, wobei der Saft kontinuierlich eine Kohleschicht durchströmt. Das letzte Verfahren entspricht mehr der Betriebspraxis. Je feiner eine Kohle verteilt ist,

[1] Biochem. J. **27**, 818 (1933).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1510—1511 (1952). Massachusetts Agricult. Exp. Stat., Amherst, Mass (USA).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1558—1563 (1952). Clinton Food Inc., Clinton, Iowa (USA).

desto schneller und wirksamer entfärbt sie. Deshalb gehört zur Prüfung zunächst eine Siebanalyse und zur Vereinheitlichung der Bedingungen Festlegung auf eine bestimmte Korngröße (Vorschlag: 200-Maschen-Sieb). Zur Charakterisierung einer Kohle gehört außerdem noch die Bestimmung der Feuchtigkeit (1 Std bei 115° C), der flüchtigen Bestandteile (Glühverlust bei 500—550° C) und des Schüttgewichts.
F. Neumann.

Zur Wasserbestimmung von Silagegut, Heu und Getreide auf dem Felde haben A. I. Magee und W. Kalbfleisch[1] folgende Methoden vergleichsweise angewendet: 1. Calciumcarbidmethode; 2. Preßmethode; 3. drei Schnelltrocknungsmethoden; 4. zwei Feuchtigkeitsbestimmungsmethoden. — Bei der *Calciumcarbidmethode* werden 30 g der Probe mit 100 g Carbid in einer Büchse unter Kühlung solange geschüttelt, bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt. In einer Tabelle, welche die Umrechnung erspart, wird der prozentuale Wassergehalt der Probe abgelesen. Die Bestimmung nimmt ungefähr ½ Std in Anspruch, eignet sich für Wassergehalte von 20—75% und ist innerhalb dieser Grenzen mit 3% genau. — Die *Preßmethode* eignet sich nur für Wassergehalte in den engen Grenzen von 60—75%. Die Abpressung des Wassers in einem Preßzylinder dauert etwa ½ Std. — Eine *Schnelltrocknung* wird dadurch erreicht, daß ein Metallrohr an den Auspuff eines Treckers angeschlossen und als Trockenofen benutzt wird. Die Temperatur von etwa 140° C wird durch die Tourenzahl des Motors geregelt. Die Waage, auf der sich die Probe befindet, wird alle 2 min abgelesen. In 10—45 min ist je nach Wassergehalt Gewichtskonstanz erreicht. — Eine andere Schnelltrocknung über einem Benzinerhitzer in einem Drahtgeflechtkorb benötigt für 75% Wassergehalt der Probe nur 20 min, während die gleiche Trocknungsmethode über einem Küchenofen $^1/_2$—$^3/_4$ Std dauert. — Die Ölimmersionsmethode arbeitet mit 100 g Pflanzenmaterial, welches mit Pflanzenöl in einem Behälter bedeckt wird. Bei 145° C für Heu und 180° C für Korn werden 15 bis 20 min für die Trocknung bei ± 3% Fehlerbreite benötigt. — In der Arbeit werden noch weitere Verfahren geringerer Genauigkeit beschrieben, die zur raschen Feuchtigkeitsbestimmung auf dem Felde dienen.
W. Grütz.

Eine diazometrische Bestimmung von 1-Cyan-1,3-butadien in Gegenwart großer Mengen von Acrylnitril wurde von M. de Maldè[2] ausgearbeitet. Sie beruht auf der diazometrischen Dienzahlermittlung nach A. P. Terentjew, E. V. Vinogradowa und G. D. Halpern[3]. Nachweisbar ist 1 mg Cyanbutadien, quantitativ bestimmbar sind 4 mg. Man kann noch 0,5% Cyanbutadien in Acrylnitril bestimmen. Acetaldehyd, Cyanwasserstoffsäure, Divinylacetylen stören nicht. *Ausführung.* 0,01 bis 0,15 g Cyanbutadien löst man in Harnstoff und Natriumacetat (siehe unten) enthaltender Essigsäure und fügt 5—80 ml Diazoniumchloridlösung hinzu. Nach 15 min langem Stehen unter Lichtausschluß titriert man den Diazoniumchloridüberschuß mit β-Naphthollösung zurück. 1 ml der 0,1 n Diazoniumchloridlösung entspricht 7,905 mg 1-Cyan-1,3-butadien. Zur Herstellung des Diazoniumchlorids löst man 3,8 g p-Nitranilin (techn. Reinheit) in 45 ml Essigsäure und 65 ml konz. Salzsäure in der Kälte und kühlt auf 0° C mittels Kältemischung. In 40 ml kaltem Wasser werden 10 g Natriumnitrit (p. a.) gelöst und diese Lösung langsam der p-Nitranilinlösung unter ständiger Kühlung auf 0° C zugesetzt. Diese Lösung füllt man in einem Meßkolben auf 1000 ml mit Wasser von 5° C auf. Nach 3stündigem Stehen in der Kälte unter Lichtabschluß filtriert man rasch. Hierauf titriert man mit einer Lösung von β-Naphthol. Diese bereitet man durch Lösen von genau 14,41 g umkristallisiertem β-Naphthol in Wasser, das 5 g Natriumhydroxyd und 5 g Natriumacetat enthält,

[1] Sci. Agric. **32**, 117—126 (1952). Central Experimental Farm, Ottawa (Canada).
[2] Ann. Chimica **42**, 431—436 (1952). Ist. „G. Donegani", Novara (Italien).
[3] C. R. Acad. Sci. UdSSR **4**, 267 (1935); vgl. diese Z. **115**, 48 (1938/39).

und füllt auf 1000 ml auf. Die Blindprobe führt man mit 10 ml der obigen Diazoniumchloridlösung aus, die man zu 20 ml einer Lösung mit 5% Natriumacetat und 5% Harnstoff fügt. Dann versetzt man tropfenweise mit der β-Naphthollösung. Es entsteht ein lebhaft rot gefärbter Niederschlag. Den Titrationsendpunkt stellt man in bekannter Weise durch Tüpfeln der Lösung auf Filtrierpapier fest.

H. Freytag.

Mit der Wertbestimmung von Polyvinylpyrrolidonpräparaten als Plasmaersatz beschäftigen sich G. B. Levy, I. Caldas jr. und D. Fergus[1]. Die meisten bei Heilmitteln üblichen Prüfungen nach der „Pharmacopeia of the United States of America" (USP XIV) wie z. B. die auf Giftigkeit, pyrogene Wirkung, Schwermetalle, Arsen und p_H, sind ohne weiteres auch auf Polyvinylpyrrolidon anwendbar. Die Bestimmung der Feuchtigkeit, des merklich giftigen monomeren Vinylpyrrolidons und der Molekulargewichtsverteilung hingegen wurden noch besonders untersucht. *Feuchtigkeit.* Bei pulverförmigen Präparaten eignet sich am besten die Karl-Fischer-Methode, die aber dann nicht anwendbar ist, wenn noch organische Lösungsmittelreste anwesend sind, falls z. B. aus wäßriger Lösung mit Aceton gefällt worden war. Dann bleibt nur das Trocknen im Trockenschrank bei 105° C. — *Restliches monomeres Vinylpyrrolidon.* Da das Monomere eine C=C-Doppelbindung besitzt, kann man die Jodaddition zu seiner Bestimmung benutzen. Die Verf. ziehen jedoch die Hydratisierung mit verdünnter Schwefelsäure zu Acetaldehyd und dessen bekannte Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid vor. — *Ausführung.* Zu 30 g Polyvinylpyrrolidon gibt man 100 ml Wasser und 20 ml 25%ige Schwefelsäure und kocht 30 min unter Rückfluß. Um dabei Aldehydverluste zu vermeiden, ist der Rückflußkühler dampfdicht mit einem absteigenden Kühler verbunden und dieser taucht in eine Vorlage mit 25 ml etwa n Hydroxylaminlösung ein. Nach Beendigung der Reaktion entfernt man das Wasser aus dem Rückflußkühler, destilliert den Acetaldehyd mit 60 ml Wasser in die Vorlage hinüber und titriert die aus dem Hydroxylaminhydrochlorid durch Umsetzung mit dem Aldehyd freigewordene Salzsäure mit 0,1 n Natronlauge und Bromphenolblau als Indicator (daneben Blindbestimmung mit reiner Hydroxylaminhydrochloridlösung). — Um infusionsfertige Polyvinylpyrrolidonlösungen für besondere Untersuchungen frei von anorganischen Bestandteilen zu erhalten, behandelt man sie nacheinander mit einem Kationen- und einem Anionenaustauscher. — Das *Durchschnittsmolekulargewicht bzw. den Durchschnittspolymerisationsgrad* der im allgemeinen nicht sehr hochpolymeren Handelspräparate kann man nach bekannten Methoden bestimmen, z. B. durch Messung des osmotischen Druckes, der Lichtstreuung oder der Viscosität. Als apparativ am einfachsten und am schnellsten durchführbar bevorzugen die Verf. Viscositätsmessungen an wäßrigen Lösungen mit 1,5—2,0 g Substanz in 100 ml. Will man die Molekulargewichtsverteilung kennenlernen, so fällt man fraktioniert aus etwa 3,5%iger Lösung in Wasser, indem man portionsweise Aceton hinzufügt. Besser eignet sich Aceton, das 10% Isopropylalkohol enthält, weil damit die ausgefällten Substanzmengen sich gleichmäßiger über einen größeren Bereich des Fällungsmittelzusatzes verteilen. Meistens genügt es, den niedermolekularen und den hochmolekularen Anteil nach Menge und Viscosität zu bestimmen. Im ersten Falle vermischt man die wäßrige Lösung mit dem 6fachen Volumen Aceton, läßt vom Ausgefällten absitzen und gewinnt durch Eindampfen eines Teiles der klaren Lösung die gelöst gebliebenen niedermolekularen Bestandteile. Umgekehrt erhält man die hochmolekularen Anteile, wenn man die wäßrige Lösung mit dem 3,5fachen Volumen Aceton (+ 10% Isopropylalkohol) vermischt und das Ausgefällte isoliert.

F. Neumann.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1799—1803 (1952). Schenley Lab., Inc., Lawrenceburg, Ind. (USA).